

# Selektive Abtrennung von Thioäthern aus Gemischen schwefelhaltiger organischer Verbindungen mit Hilfe von Silbernitrat

Von

**M. Pailer, W. Oesterreicher und E. Simonitsch**

Aus dem organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

*(Eingegangen am 4. Februar 1965)*

An Hand zahlreicher Beispiele wird gezeigt, daß  $\text{AgNO}_3$  unter bestimmten Bedingungen mit allen Arten von Thioäthern, aber nicht mit Monoolefinen, Komplexe bildet. Die Komplexe lassen sich abtrennen, leicht wieder spalten und die Thioäther auf diese Weise zurückgewinnen. Dadurch ist es möglich, Thioäther selektiv aus Gemischen von Olefinen, anderen Kohlenwasserstoffen und aromatischen Schwefelheterocyclen zu isolieren.

It is shown on the basis of numerous experimental results, that under certain conditions,  $\text{AgNO}_3$  forms complexes with all types of thio-ethers, but not with monoolefins. The complexes can easily be separated and cleaved, and the thio-ethers recovered. Thus a selective isolation of thio-ethers can be achieved from mixtures composed of olefins, other hydrocarbons and sulfur-containing heterocycles.

Im Zusammenhang mit unseren kürzlich veröffentlichten Untersuchungen<sup>1</sup> zur Abtrennung verschiedener Gruppen organischer Verbindungen, vornehmlich Schwefelverbindungen, aus stark schwefelhaltigen Schieferölen, haben wir neben den in dieser Arbeit verwendeten  $\text{Hg(II)}$ -Salzen auch noch andere Metallsalze, darunter auch  $\text{Ag}$ -Salze, auf ihre Brauchbarkeit als Ausschüttelreagens für organische Verbindungen geprüft.  $\text{Hg(II)}$ -Ionen und  $\text{Ag(I)}$ -Ionen besitzen stark elektrophile Eigenschaften und werden bekanntlich an die Kohlenstoffdoppelbindung ungesättigter organischer Verbindungen addiert, wobei zunächst ein  $\pi$ -Komplex entsteht. Während im Falle des zweiwertigen Quecksilbers solche Reaktionen über

---

<sup>1</sup> *M. Pailer, E. Simonitsch und W. Oesterreicher, Mh. Chem. 96, 48 (1965).*

die Stufe der  $\pi$ -Komplexbildung hinausführen, wobei bei der Reaktion mit Olefinen Hg-Additionsverbindungen<sup>2</sup> und bei der Reaktion mit aromatischen Verbindungen Kern-Mercurierungsprodukte mit covalenter C—Hg-Bindung entstehen, bleibt die Reaktion des einwertigen Silbers mit  $\pi$ -Elektronendonatoren auf der Stufe der  $\pi$ -Komplexbildung stehen<sup>3</sup>.

Die Anlagerung von AgF in flüssigem Fluorwasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe wird in der Erdölindustrie schon seit einiger Zeit zur Abtrennung niedermolekularer Olefine angewendet. Wir beachteten daher, die in dieser Richtung zu erwartende Selektivität im reaktiven Verhalten von Ag-Salzen zur Abtrennung ungesättigter Verbindungen aus Schieferölfractionen praktisch zu benutzen.

Als typisch sulfidbildende Elemente besitzen Quecksilber und Silber auch ausgeprägte Affinität zu organisch gebundenem Schwefel, da sowohl Hg<sup>2+</sup> als auch Ag<sup>+</sup>-Ionen mit Organoschwefelverbindungen reagieren, die 2bindigen Schwefel enthalten. So war uns bekannt, daß auch Ag-Salze unter geeigneten Bedingungen mit gewissen Thioäthern reagieren und daß es in einigen Fällen gelang, die dabei entstehenden Addukte in Substanz zu fassen<sup>4</sup>. Im Gegensatz zu zweiwertigem Quecksilber war beim einwertigen Silber nicht damit zu rechnen, daß dieses auch mit aromatischen Schwefel-Heterocyclen unter Ausbildung von covalenten Bindungen reagieren würde, so daß wir in der Reihe der organischen S-Verbindungen eine Selektivität bei der Reaktion von Ag-Salzen mit Thioäthern erwarten konnten. Wie noch im einzelnen beschrieben wird, wurde diese Vermutung durch die Ergebnisse unserer Experimente bestätigt.

Wir haben bei unseren Versuchen eine große Zahl verschiedener organischer S-Verbindungen, Verbindungen mit aliphatischen C—C-Doppelbindungen, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber AgNO<sub>3</sub> geprüft. Dabei konnten wir feststellen, daß unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen aliphatische, cyclische und aromatische Thioäther mit AgNO<sub>3</sub> reagieren, während sich Olefine nur in einigen wenigen Fällen umsetzen. Schwefel-Heteroaromaten, Thiophene und Thionaphthene, reagieren mit AgNO<sub>3</sub> erwartungsgemäß nicht. Besonders reaktionsfähige organische S-Verbindungen, d. h. solche mit SH-, S—S-, und C=S-Gruppen, deren Anwesenheit in unseren Schieferölfractionen von vornherein auszuschließen war, haben wir nicht auf ihr Verhalten gegenüber AgNO<sub>3</sub> geprüft.

<sup>2</sup> H. J. Lucas, R. Heppner und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3102 (1939).

<sup>3</sup> S. Winstein und H. J. Lucas, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 836 (1938).

<sup>4</sup> E. H. Huffmann und G. McSmith, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1353 (1930); F. C. Ray, H. Ray und N. Adhikari, J. Indian Chem. Soc. **8**, 689 (1931); J. W. Bouknight und G. P. McSmith, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 28 (1939).

Für die Untersuchung des Verhaltens der einzelnen synthetischen Verbindungen beim Ausschütteln mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung haben wir die in unserer oben zitierten Arbeit bereits ausführlich beschriebene experimentelle Methode angewendet. Die Petrolätherlösung der Testsubstanzen wurde bei Raumtemperatur mit einer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung geschüttelt und die Konzentrationsänderungen der organischen Phase gaschromatographisch verfolgt.

Zum Ausschütteln verwendeten wir eine bei Raumtemperatur gesättigte, wässrige  $\text{AgNO}_3$ -Lösung. Diese wurde mit dem gleichen Volumen der Petrolätherlösung der Testsubstanzen, die 10—50 mg der synthetischen Verbindungen pro ml enthielt, eine bestimmte Zeit lang geschüttelt.

Bei diesen Versuchen konnten wir feststellen, daß Thioäther mit kurzen Kohlenstoffketten (Dialkylsulfide und Phenyl-alkylsulfide) bei ausreichender Menge an  $\text{AgNO}_3$ -Lösung schon nach 5 Min. langem Schütteln vollständig aus der organischen Phase entfernt waren. Thioäther mit längeren Kohlenstoffketten waren demgegenüber erst dann vollständig ausschüttelbar, wenn der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung ein geeigneter Lösungsvermittler zugesetzt wurde.

Wir konnten außerdem beobachten, daß sich die Thioäther aus der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung beim Schütteln mit frischem Petroläther zum Teil wieder in die organische Phase zurückführen ließen. Daraus geht hervor, daß die  $\text{AgNO}_3$ -Thioätherkomplexe in einer reversiblen Reaktion entstehen. Die Gleichgewichte müssen sich schon innerhalb einer Schütteldauer von 5 Min. vollständig einstellen, da in jenen Fällen, in denen trotz eines großen Überschusses an  $\text{AgNO}_3$  nur unvollständige Ausschüttelung festzustellen war, auch eine Verlängerung der Schütteldauer auf 2 Std. zu keinen Konzentrationsänderungen der organischen Phase führte.

Aus der  $\text{AgNO}_3$ -Ausschüttellösung konnten die Thioäther unter schonenden Bedingungen und in sehr einfacher Weise quantitativ zurückgewonnen werden. Dazu war es nur erforderlich, den  $\text{AgNO}_3$ -Lösungen geeignete Reagentien zuzusetzen. Im Prinzip sind dazu alle jene Verbindungen verwendbar, die das Silber entweder in Form schwer löslicher Niederschläge abscheiden oder in besonders stabile Komplexe überführen. Wir haben das Silber mittels  $\text{NaCl}$  als  $\text{AgCl}$  gefällt, oder durch Zusatz von konz.  $\text{NH}_3$  in den Diamminkomplex übergeführt. Vom Standpunkt der praktischen Anwendung ist die Regenerierung mit  $\text{NH}_3$  derjenigen mit  $\text{NaCl}$  vorzuziehen, da im ersteren Fall niederschlagsfreie klare Reaktionslösungen entstehen.

Aus der Reihe der von uns durchgeführten Ausschüttelversuche mit  $\text{AgNO}_3$  und der nachfolgenden Regenerierung der Thioäther aus der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung soll ein Versuch herausgegriffen werden, der die Selektivität des  $\text{AgNO}_3$  gegenüber Verbindungen der Thioätherklasse besonders anschaulich demonstriert.

Bei diesem Ausschüttelversuch wurde eine Testlösung eingesetzt, welche folgende synthetische Verbindungen in einer Konzentration von je 10 mg pro Milliliter Petrolätherlösung enthielt:

1. 2,3,5-Trimethylthiophen
2. n-Dodekan
3. Pentamethylbenzol

4. Phenyl-n-butylsulfid
5. n-Tetradecen-(1)
6. Diphenylmethan
7. 2-n-Octylthiophen
8. Dibenzyl
9. 5,8-Dithiadodekan
10. Benzyl-n-hexylsulfid
11. Di-n-heptylsulfid

Das n-Dodekan diente als interner Standard für die GLC-Kontrolle der einzelnen Reaktionsstufen. Als Ausschüttelösung wurde eine wäßrige 52,1 gew.-proz.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung verwendet.

a) *Ausschüttelung*: In eine Schliffeprouvette wurden 2 ml der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und 0,2 ml der Testlösung exakt einpipettiert und bei Raumtemp. zunächst 5 Min. auf der Schüttelmaschine intensiv geschüttelt. Anschließend wurde kurze Zeit zentrifugiert, wodurch eine scharfe Trennung von wäßriger und organischer Phase eintrat. Von der organischen Phase wurden mittels Mikropipette 4  $\mu\text{l}$  entnommen und unter geeigneten Meßbedingungen gaschromatographisch analysiert, und dabei das Chromatogramm G 2 erhalten (alle Gaschromatogramme wurden unter denselben Analysenbedingungen aufgenommen).

Vergleicht man nun das Chromatogramm G 2 mit dem Chromatogramm der Testlösung (G 1) (Abb. 1), so lassen sich hinsichtlich der Ausschüttelbarkeit der einzelnen Testsubstanzen folgende Aussagen machen:

Vollständig ließen sich unter den angegebenen Bedingungen sowohl Phenyl-n-butylsulfid als auch 5,8-Dithiadodekan aus der organischen Phase entfernen. Die Konzentrationen von Benzyl-n-hexylsulfid und Di-n-heptylsulfid hatten dagegen nur auf etwa die Hälfte bzw. ein Drittel ihres ursprünglichen Wertes abgenommen, während alle anderen Komponenten bis auf das Tetradecen-(1) mit der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung nicht reagierten. Bei Tetradecen-(1) läßt sich nur eine geringfügige Ausschüttelbarkeit feststellen.

Dasselbe zweiphasige Reaktionsgemisch wurde anschließend weitere 120 Min. geschüttelt, zentrifugiert und von der organischen Phase in gleicher Weise wie vorher ein Gaschromatogramm (G 3) aufgenommen. Aus dem Vergleich der Chromatogramme G 3 und G 2 geht hervor, daß durch Verlängerung der Schütteldauer keine weiteren Konzentrationsänderungen in der organischen Phase eingetreten waren.

Bei einem zweiten Ansatz wurde die  $\text{AgNO}_3$ -Ausschüttelung obiger Testlösung in Gegenwart von Essigsäure als Lösungsvermittler durchgeführt. Zu diesem Zweck haben wir ein Gemisch von 0,2 ml Testlösung, 2 ml  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und 2 ml Eisessig zuerst wieder 5 Min. geschüttelt, wobei wir auch diesmal nach scharfem Zentrifugieren wieder ein klares zweiphasiges Reaktionsgemisch erhielten. Bei GLC-Analyse der organischen Phase wurde das Chromatogramm G 4 erhalten.

Der Vergleich von G 4 mit dem Chromatogramm G 1 (Testlösung) läßt erkennen, daß in Gegenwart des Lösungsvermittlers zusätzlich zu Phenyl-n-butylsulfid und 5,8-Dithiadodekan nun auch Benzyl-n-heptylsulfid und Di-n-heptylsulfid schon innerhalb von 5 Min. mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung

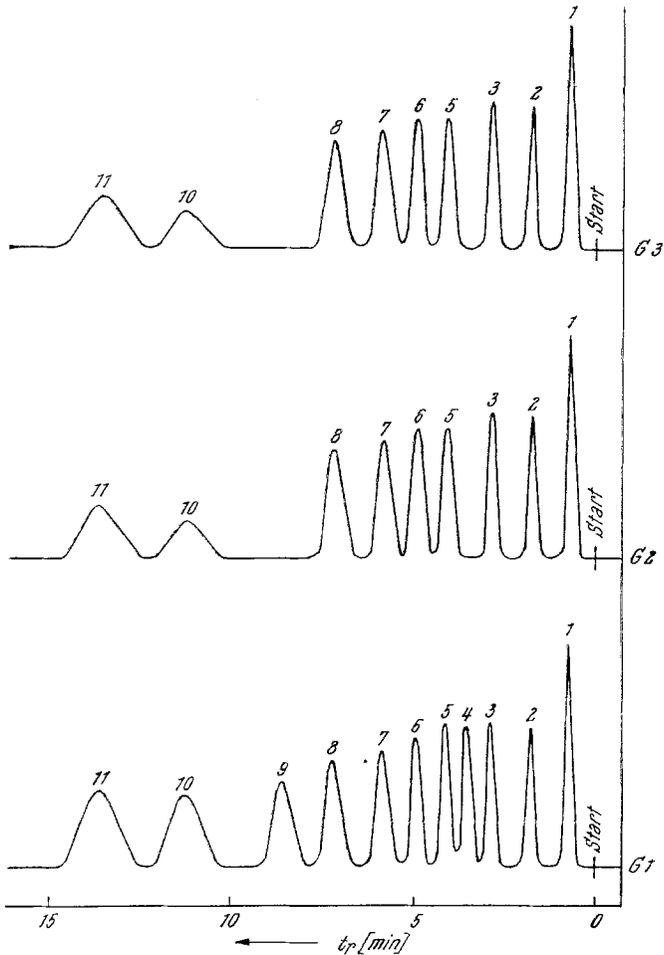


Abb. 1

quantitativ von der organischen Phase in die  $\text{AgNO}_3$ -Lösung übergeführt wurden. Die Konzentrationen aller übrigen Komponenten des Testgemisches hatten unter diesen Bedingungen keine merkbaren Veränderungen erfahren.

Das 5-Minuten-Schüttelgemisch wurde dann noch weitere 120 Min. geschüttelt und nach dem Zentrifugieren von der organischen Phase das Chromatogramm G 5 aufgenommen.

Eine Gegenüberstellung der Chromatogramme G 5 und G 4 zeigt, daß auch in diesem Fall eine Verlängerung der Ausschütteldauer ohne Einfluß auf die Ausschüttelbarkeit der im Testgemisch vorhandenen Stoffe war.

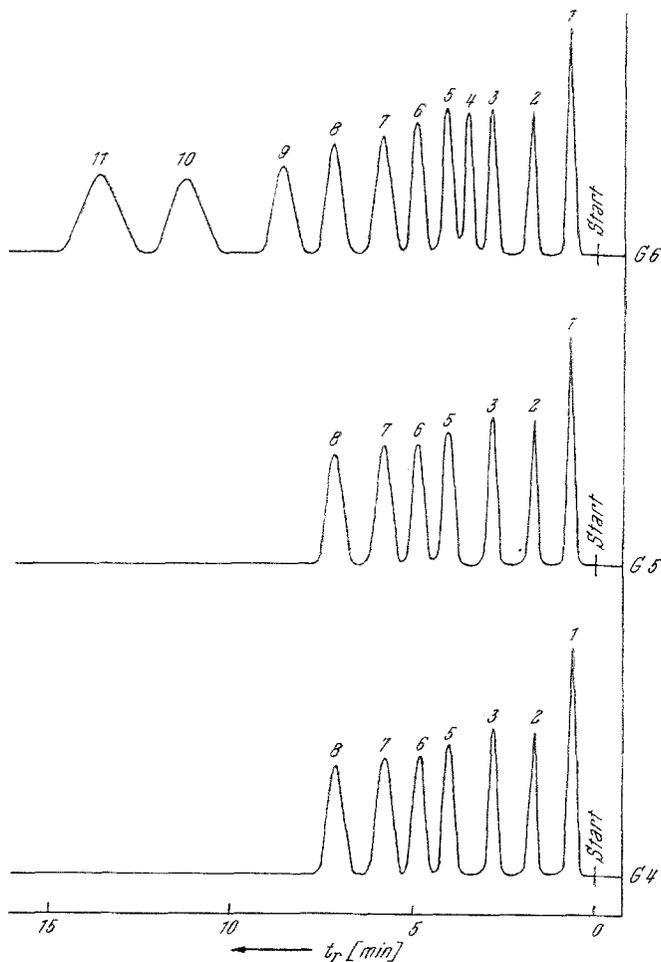


Abb. 2

b) *Regenerierung*: Das bei Anwesenheit von Essigsäure nach 5 Min. Ausschüttelung erhaltene zweiphasige Reaktionsgemisch, bestehend aus thioätherhaltiger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und organischer Phase, wurde bei Raumtemperatur mit 2 g festem Kochsalz versetzt, kurz geschüttelt und anschließend scharf zentrifugiert. Bei der GLC-Analyse der organischen Phase konnte das Chromatogramm G 6 erhalten werden, das bei einem Vergleich mit dem Chromatogramm der Testlösung (G 1) erkennen läßt,

daß sämtliche Komponenten des Testgemisches nach NaCl-Regenerierung in der organischen Phase in gleicher Konzentration vorlagen wie in der ursprünglichen Testlösung.

Zusammenfassung der Ergebnisse der durchgeführten  
Ausschüttel- und Regenerierungsversuche

Ausschüttelreagens:

a 52,1 gew.-proz. wässrige AgNO<sub>3</sub>-Lösung

b 52,1 gew.-proz. wässrige AgNO<sub>3</sub>-Lösung im Gemisch mit gleichem Volumen Eisessig

Regenerierungsreagens: festes NaCl

Schütteldauer: 5 Min.

Testverbindung	Ausschüttelbarkeit, %		Regenerierbarkeit, %
	a	b	
Diäthylsulfid	100		100
Di-n-propylsulfid	100		100
Di-n-butylsulfid	100		100
Di-n-hexylsulfid	50	100	100
Di-n-heptylsulfid	30	100	100
Di-n-octylsulfid	10	100	100
Phenyl-methylsulfid	100		100
Phenyl-n-butylsulfid	100		100
Benzyl-n-hexylsulfid	50	100	100
5,8-Dithiadodekan	100		100
Diallylsulfid	100		100
Cyclopentamethylensulfid	100		100
Thiophen	(10)	(50)	(100)
3-Methylthiophen	(10)	(50)	(100)
2-n-Amylthiophen	0	0	—
2-n-Octylthiophen	0	0	—
2,5-Dimethylthiophen	(10)	(50)	(100)
Trimethylthiophen	0	(30)	(100)
Tetramethylthiophen	0	(10)	(100)
n-Octen-(1)	0	(10)	(100)
n-Tetradecen-(1)	0	(10)	(100)
Allylbenzol	70	90	100
Inden	50	90	100
Isopropenylbenzol	10	50	100
n-Propylbenzol	0	0	—
Isobutylbenzol	0	0	—
Pentamethylbenzol	0	0	—
Diphenylmethan	0	(10)	(100)
Dibenzyl	0	0	—

Ausschüttelerggebnisse, die aller Wahrscheinlichkeit nach durch rein physikalische Löslichkeit der betreffenden Testverbindungen in dem Ausschüttelreagens zustandegekommen sind, wurden in Klammer gesetzt.

Die bei den Versuchen mit Gemischen synthetischer Testverbindungen erhaltenen Ergebnisse waren so zufriedenstellend, daß wir beabsichtigten, die  $\text{AgNO}_3$ -Ausschüttelung später auch bei der Untersuchung stark schwefelhaltiger Schieferöl-Fraktionen anzuwenden. Dies um so mehr, als Verbindungen dieser Stoffklasse in dem Seefelder Schieferöl bisher noch nicht nachgewiesen wurden. Da die von uns mit  $\text{AgNO}_3$  durchgeführten Trennversuche vorerst nur im analytischen Maßstab erfolgten, war es erforderlich, diese Methode nun auch präparativ zu erproben.

Zu diesem Zweck verwendeten wir ein aus verschiedenen aliphatischen und aromatischen Thioäthern bestehendes Modellgemisch. Im einzelnen enthielt dieses Gemisch folgende S-Verbindungen: Phenyl-isopropylsulfid, Diphenylsulfid, Di-n-hexylsulfid, Di-n-heptylsulfid und Di-benzylsulfid.

Als inertes, bei Raumtemperatur nur schwer flüchtiges Lösungsmittel für diese synthetischen Verbindungen verwendeten wir 2-n-Butylnaphthalin. Durch die Wahl entsprechend hoch siedender Thioäther und des 2-n-Butylnaphthalins als Lösungsmittel sollten Verdampfungsverluste bei der präparativen  $\text{AgNO}_3$ -Ausschüttelung dieses Modellgemisches und bei der nachfolgenden Regenerierung der Thioäther vermieden werden. Dadurch war es möglich, für die präparativen Versuche eine eindeutige Stoffbilanz aufzustellen und daraus entsprechende Richtlinien für die praktische Anwendung dieser Trennmethode festzulegen.

Wir haben aber 2-n-Butylnaphthalin außerdem auch deshalb als S-freie Komponente für das Modellgemisch gewählt, weil wir von anderen eigenen Arbeiten her wußten, daß die zu untersuchenden Schieferöl-Fraktionen eine relativ hohe Konzentration an aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten, und weil wir prüfen wollten, wie die  $\text{AgNO}_3$ -Ausschüttelung unter derartigen Bedingungen verläuft. Die Versuche mit dem erwähnten Modellgemisch führten zu folgendem Ergebnis:

Bei einem großen Aromatengehalt ließen sich Thioäther nach einmaliger  $\text{AgNO}_3$ -Ausschüttelung aus der organischen Phase nicht vollständig entfernen. Wir haben deshalb die Ausschüttelbedingungen in entsprechender Weise variiert. Um eine vollständige Abtrennung von Thioäthern aus aromatenreichen Stoffgemischen zu erreichen, sind folgende Maßnahmen erforderlich:

1. Vergrößerung des Überschusses an verwendeter  $\text{AgNO}_3$ -Lösung.
2. Mehrmaliges Ausschütteln der organischen Phase mit frischer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung.
3. Durchführung des Ausschüttelprozesses nach Art einer mehrstufigen Gegenstromverteilung. (Durch das Ausschütteln werden nämlich neben den Thioäthern auch die anderen Substanzen, und zwar infolge ihrer physikalischen Löslichkeit, zum Teil mit ausgeschüttelt.)

Ausschüttelreagens	Nach dem Ausschütteln mit dem Reagens enthält Organische Phase	Metallsalz-Ausschüttelung	Durch Zusatz von folgendem Reagens sind Verbindungen folgender Stoffklassen aus der Ausschüttellösung regenerierbar
HgCl <sub>2</sub> bzw. Na <sub>2</sub> HgCl <sub>4</sub>	A + B + C + E + F + G	D	Na <sub>2</sub> S, NaOH; D
AgNO <sub>3</sub>	A + B + C + F + G	D + E	NaCl, NH <sub>3</sub> ; D + E
Hg(OAc) <sub>2</sub>	A + C	B + D + E + F	NaOH; D + E HCl; B + D + E + F
Hg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	A	B + C + D + E + F + G	NaOH; D + E HCl; B + C + D + E + F + G

4. Verringerung der Konzentration an aromatischen Verbindungen durch Verdünnen der Probe mit Petroläther.

Bei einer 3-stufigen Gegenstromverteilung von 1 g unseres Modellgemisches konnte 2-n-Butylnaphthalin zu 97,4% und die Thioäther in Summe zu 91,7% zurückgewonnen werden. Durch GLC-Analyse konnte nachgewiesen werden, daß die Thioäther kein 2-n-Butylnaphthalin und dieses umgekehrt keine Thioäther enthält.

Bei diesem Versuch wurde als Lösungsvermittler anstelle von Eisessig Aceton verwendet, da sich aus der AgNO<sub>3</sub>-Lösung nach Zugabe von Eisessig sehr bald Silberacetat abschied.

Auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens der von uns untersuchten schwefelhaltigen und schwefelfreien organischen Verbindungen beim Ausschütteln mit verschiedenen Hg(II)-Salzen und nachfolgender Regenerierung konnten wir einen Analysengang zur Trennung dieser Verbindungen aufstellen<sup>1</sup>.

Die in der vorliegenden Arbeit bei AgNO<sub>3</sub>-Ausschüttelung thioätherhaltiger Testlösungen und nachfolgender Regenerierung erhaltenen Resultate stellen eine sinnvolle Ergänzung dieses Analysenganges dar. Der besseren Übersicht halber wollen wir daher die Gesamtheit der sich nun bietenden Trennmöglichkeiten komplexer schwefelhaltiger organischer Stoffgemische an Hand eines umfassenderen analytischen Trennungsganges erläutern.

Für ein aus Verbindungen der Stoffklassen

1. Aliphatische Kohlenwasserstoffe (A)
2. Ungesättigte KW (B)
3. Schwefelfreie aromatische Verbindungen (C)

4. Thioäther
  - a) Aliphatische und alicyclische Thioäther (D)
  - b) Aromatische Thioäther (E)
5. Verbindungen der Thiophenreihe (F)
6. Thionaphthene (G)

bestehendes Vielstoffgemisch ergeben sich folgende Möglichkeiten der Gruppentrennungen:

### Experimenteller Teil

Präparative  $\text{AgNO}_3$ -Ausschüttelung eines aromatenreichen Modellgemisches synthetischer Verbindungen.

Das Modellgemisch bestehend aus

Phenyl-isopropylsulfid,  
Diphenylsulfid,  
Di-n-hexylsulfid,  
Di-n-heptylsulfid,  
Dibenzylsulfid,  
2-n-Butylnaphthalin

enthielt die einzelnen Thioäther in 5 gew.-proz. Konzentration. Sein Aromatengehalt betrug 75% (Gew.-proz.) und sein Schwefelgehalt 4,2%.

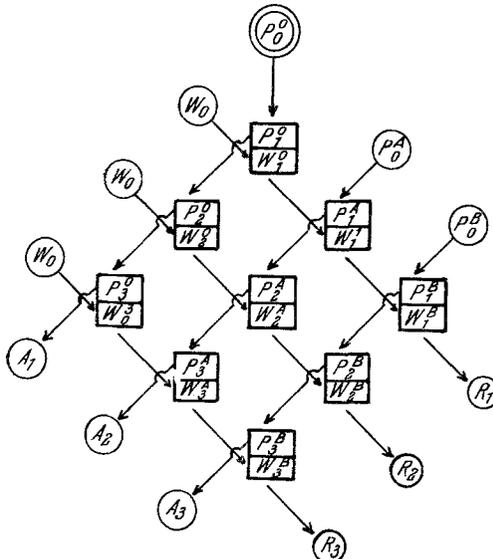


Abb. 3.  $P_0^0 = 1$  g Modellgemisch + 4 ml Petroläther

$P_0^A = P_0^B = 5$  ml Petroläther

$W_0 = 10$  ml  $\text{AgNO}_3$ -Lösung + 10 ml Aceton

1 g dieses Modellgemisches wurde in einem 3-stufigen Gegenstromprozeß (Abb. 3) mit 51,4 gew.-proz. wäbr.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Als Lösungsvermittler diente Aceton.

Bei diesem Ausschüttelprozeß wurden drei organische Phasen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  und drei  $AgNO_3$ -Ausschüttellösungen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  erhalten. Die vereinigten organischen Phasen  $A_1$ — $A_3$  wurden 3mal mit je 10 ml dest. Wasser gewaschen, mit frisch geglühtem  $Na_2SO_4$  getrocknet und der Petroläther am Rotationsverdampfer abdestilliert. Anschließend wurde der nicht ausschüttelbare Anteil des Modellgemisches bei 12 Torr einer Kugelrohrdestillation unterworfen und dabei 731 mg eines farblosen Destillates gewonnen. Die nachfolgende GLC-Analyse zeigte, daß es sich um reines, thioätherfreies n-Butylnaphthalin handelte.

Die vereinigten  $AgNO_3$ -Ausschüttellösungen  $R_1$ — $R_3$  wurden in einem Guß mit einem großen Überschuß an konz.  $NH_3$  versetzt, wobei sich die regenerierten Thioäther in Form eines farblosen Öls abschieden. Anschließend wurde 5mal mit je 10 ml Petroläther (Sdp.  $40^\circ C$ ) extrahiert, die vereinigten Petrolätherextrakte mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und die Hauptmenge des Petroläthers zunächst am Rotationsverdampfer vorsichtig abdestilliert. Die stark eingengte Petrolätherlösung der regenerierten Thioäther wurde schließlich bei 12 Torr in einem Kugelrohr destilliert, wobei 234 mg eines farblosen Destillates erhalten wurden. Die GLC-Analyse ergab, daß die zurückgewonnenen Thioäther frei von n-Butylnaphthalin waren.