

die überstehende Lösung abgesaugt und das Aluminiumoxyd 2-mal mit je 60 ccm Wasser gewaschen. Mit 120 ccm Wasser spülte man das Adsorbens in das Adsorptionsrohr. Darauf wurden je 1 ccm einer Lösung von etwa 5 mg Glutaminsäure und Asparaginsäure, die mit einigen Tropfen 1-n. Essigsäure-Acetatpuffer (p_{H} 3.3) versetzt waren, aufgegeben. Nach dem Waschen mit 160 ccm 1-n. Essigsäure-Acetatpuffer (p_{H} 3.3; Temp. 50°) war alle Glutaminsäure ins Filtrat gegangen; das überschüss. Puffergemisch wurde mit 30 ccm Wasser ausgewaschen. Der letzte Anteil des ablaufenden Puffers wie auch die 30 ccm des zum Waschen verwendeten Wassers waren aminosäurefrei. Die Säule wurde eben zur Trockne gesaugt, aus dem Adsorptionsrohr auf eine Fritte gebracht; mit 30 ccm $n/2$ -NaOH verrührt, wenige Minuten stehen gelassen und abgesaugt. Die Elution wurde mit $n/10$ -NaOH, welche in 5 Anteilen zu je 30 ccm aufgegeben wurde, vervollständigt. Beide Eluate wurden mit Salzsäure deutlich mineralsauer gemacht und weiter wie oben beschrieben verfahren.

1 ccm einer Lösung von Glutaminsäure (enthaltend 6.08 mg Glutaminsäure) ergab nach van Slyke: 1.64 ccm N_2 , Nullversuch 0.63 ccm N_2 (20°, 747 mm), d. s. 0.578 mg Aminostickstoff. 1 ccm einer Lösung von Asparaginsäure (enthaltend 4.73 mg Asparaginsäure) ergab nach van Slyke: 1.50 ccm N_2 , Nullversuche 0.63 ccm N_2 (20°, 747 mm), d. s. 0.50 mg Aminostickstoff.

Nach der Trennung wiedergefunden: Glutaminsäure-Fraktion nach van Slyke: 1.63 ccm N_2 , Nullversuche 0.63 ccm N_2 (20°, 747 mm), d. s. 0.572 mg Aminostickstoff, entspr. 6.02 mg Glutaminsäure (99% d. Th.). Asparaginsäure-Fraktion nach van Slyke: 1.50 ccm N_2 , Nullversuche 0.63 ccm N_2 (20°, 747 mm), d. s. 0.50 mg Aminostickstoff, entspr. 4.73 mg Asparaginsäure (100% d. Th.).

48. Friedrich Asinger und Franz Ebeneder: Zur Kenntnis der Produkte der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf aliphatische Kohlenwasserstoffe im ultravioletten Licht, III. Mitteilung*): Über die Sulfochlorierung von Isobutan und die Isomerenbildung bei der Sulfochlorierung und Chlorierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Hauptlaborat. der Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna Werke.]
(Eingegangen am 6. Februar 1942.)

1) Die Produkte der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf Isobutan in Tetrachlorkohlenstofflösung.

Isobutan bildet bei der Sulfochlorierung nur ein einziges Monosulfochlorid, nämlich *prim.* Isobutansulfochlorid $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$. Im Gegensatz zum Propan und *n*-Butan, bei deren Sulfochlorierung beide isomeren Monosulfochloride entstehen. Während die direkte Chlorierung am tertiären Kohlenstoff noch glatt vor sich geht, wird die Sulfochlorierung hier, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, verhindert.

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erhält man in etwa 75-proz. Ausbeute (berechnet auf die gebildeten schwefelhaltigen Verbindungen) eine bei 60—64°/3.5 mm siedende Isobutanmonosulfochlorid-Fraktion. Dies:

*) I. Mittel.: B. **75**, 34 [1942]; II. Mittel.: B. **75**, 42 [1942].

wurde durch nochmalige Rektifikation gereinigt. Man erhielt dabei in 90-proz. Ausbeute ein Produkt vom Sdp.₁₅ 87°. Das *N*-Cyclohexyl-sulfamid dieser Verbindung schmilzt nach Reinigung durch Molekulardestillation, bei der es mit 98-proz. Ausbeute wieder erhalten wird, scharf bei 45°. Der Schmelzpunkt des synthetischen *prim. N*-Cyclohexyl-isobutansulfamids liegt ebenfalls bei 45°, und eine Mischschmelzpunkt-Bestimmung gab keine Erniedrigung.

Andererseits trat beim Zusammenmischen des bei 45° schmelzenden *N*-Cyclohexyl-sulfamids mit dem bei 61.5° schmelzenden *N*-Cyclohexyl-sulfamid des ebenfalls auf synthetischem Wege hergestellten *tert.* Butylsulfochlorids sofort Verflüssigung ein.

Auch der Vorlauf bei der Rektifikation der Monosulfochlorid-Fraktion, welcher infolge des niederen Siedepunktes des *tert.* Butylsulfochlorids dieses bevorzugt enthalten müßte, gab bei der Umsetzung mit Cyclohexylamin glatt das bei 45° schmelzende Derivat.

Der Rückstand bei der Vak.-Destillation zur Abtrennung der Monosulfochlorid-Fraktion aus dem Reaktionsprodukt der Sulfochlorierung besteht in der Hauptsache aus einem Gemisch von Chlorisobutansulfochloriden. Ausb. etwa 20—25%, somit beträchtlich höher als bei der Sulfochlorierung von Propan oder *n*-Butan. Untersuchungen über die Zusammensetzung dieses Chlorsulfochloridgemisches sind im Gange.

Bei längerem Stehenlassen oder beim langsamen Abkühlen des Gemisches von Chlorsulfochloriden scheidet sich, berechnet auf das Gesamtreaktionsprodukt, etwa 1% eines nadelförmig krystallisierenden Stoffes ab, der nach dem Waschen mit Benzol, worin er praktisch unlöslich ist, und nach Krystallisation aus Essigester bei 188° schmilzt. Er bildete sich auch bei Wiederholung des Versuches in größerem Maßstabe und stellt ein Butandisulfonsäureanhydrid dar.

Durch Umsetzen dieser Verbindung mit Phosphorpentachlorid erhält man ein Disulfonsäurechlorid, das beim Kochen mit Anilin in benzolischer Lösung glatt ein Disulfanilid vom Schmp. 118° liefert. Das gleiche Disulfonsäurechlorid konnte auch im Rückstand einer Vak.-Destillation der Chlorsulfochloride in Form des bei 118° schmelzenden Anilids nachgewiesen werden. Eine Abtrennung in Substanz ist schwierig, weil das Disulfochlorid, immer noch mit höherchlorierten Monosulfochloriden und verharzten Stoffen vermischt, nicht destillierbar und nach den bisherigen Erfahrungen nicht krystallisierbar ist.

Dasselbe Disulfochlorid läßt sich auch durch nochmalige Sulfochlorierung von reinem *prim.* Isobutansulfochlorid in Tetrachlorkohlenstofflösung gewinnen. Der Schmelzpunkt des Anilids liegt ebenfalls bei 118°, und Mischschmelzpunkte mit den obengenannten Aniliden gaben keine Erniedrigung.

Da, wie aus den früheren Mitteilungen hervorgeht, bei der Disulfochlorierung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe eine geminale bzw. 1.2-Disubstitution nicht eintritt und außerdem, wie in vorliegender Arbeit festgestellt werden konnte, am tertiären Wasserstoff keine Sulfochlorierung vor sich geht, kann es sich bei dem obengenannten Disulfochlorid zwangsläufig nur um das 2-Methyl-propan-disulfonsäure-(1.3)-chlorid und bei dem Disulfonsäureanhydrid vom Schmp. 118° um das 2-Methyl-propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrid handeln.

Das *prim.* Isobutansulfochlorid wurde synthetisch durch Behandeln des entsprechenden Rhodanids mit Chlor in wäßriger Suspension erstmals

hergestellt. Die Ausbeute war dabei fast quantitativ, während sie nach dem Thioharnstoffverfahren nur etwa 50% beträgt¹⁾.

Das bisher unbekannte *tert.* Butansulfochlorid konnte weder nach dem Rhodanidverfahren noch nach dem Thioharnstoffverfahren gewonnen werden. Das Versagen der Thioharnstoffmethode hatten bereits Sprague und Johnson festgestellt²⁾. Sie konnten das *tert.* Butylbromid zwar mit Thioharnstoff zur Umsetzung bringen, bei der Behandlung mit Chlor in wäßriger Lösung entstand aber Schwefelsäure neben unbekannten Reaktionsprodukten.

Das gleiche Bild zeigt sich beim Rhodanidverfahren. Der Grund liegt offenbar darin, daß es bereits bei der Umsetzung des *tert.* Butylbromids mit Kaliumrhodanid weitgehend zur Bildung des betreffenden Senföls kommt. So konnte Kharrasch³⁾ zeigen, daß das von Wheeler und Merriam⁴⁾ zuerst aus *tert.* Butylbromid und Kaliumrhodanid hergestellte Produkt ein Gemisch aus 68% Senföl und 32% Rhodanid darstellte. Ein ähnliches Gemisch erhielt Kharrasch bei der Addition von Rhodanwasserstoffsäure an Isobutylene.

Die Synthese des *tert.* Butansulfochlorids gelang jedoch durch Umsetzung der bereits bekannten *tert.* Butansulfonsäure mit Phosphorpentachlorid.

Beschreibung der Versuche.

Die Sulfochlorierung und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurden mit geringen Abänderungen genau so durchgeführt, wie in den früheren Mitteilungen beschrieben ist.

a) Reaktionsprodukte.

1810 g Isobutanmonosulfochlorid-Fraktion wurden nochmals rektifiziert. Der bei 87°/15 mm siedende Anteil (90% des Einsatzproduktes) war analysenreines Isobutanmonosulfochlorid.

$C_4H_9O_2ClS$ (156.5). Ber. Cl 22.66, S 20.49. Gef. Cl 22.7, S 20.4.

Das *N*-Cyclohexyl-sulfamid schmolz scharf bei 45°.

$C_{10}H_{21}O_2NS$ (219.24). Ber. N 6.39, S 14.62. Gef. N 6.25, S 14.85.

Isobutandisulfonsäureanhydrid bildete sich bei längerem Stehenlassen oder beim langsamen Abkühlen des bei der Vak.-Destillation der Isobutanmonosulfochlorid-Fraktion nichtflüchtigen Gemisches von Chlorisobutansulfochloriden. Nadeln aus Essigester, Schmp. 188°⁵⁾. V.-Z. ber. 660, gef. 656.

$C_4H_8O_3S_2$ (200). Ber. C 24.0, H 4.0, O 40.0, S 32.0. Gef. C 24.16, H 4.03, O 40.01, S 31.80.

b) Syntheseprodukte.

prim. Isobutansulfochlorid; 80 g *prim.* Isobutylrhodanid⁶⁾, Sdp._{7.5} 56°, wurden in 700 ccm Wasser suspendiert und bei +5° so lange mit einem kräftigen Chlorstrom behandelt, bis Grünfärbung auftrat. Sodann wurde die Temp. bis 25° gesteigert. Das Öl wurde in Pentan aufgenommen, mit Bisulfidlösung geschüttelt und destilliert. Sdp._{3.4} 62.5°. Ausb. 100 g, d. s. 91% d. Theorie.

$C_4H_9O_2ClS$ (156.5). Ber. Cl 22.66, S 20.49. Gef. Cl 22.50, S 20.67.

Das *N*-Cyclohexyl-sulfamid schmolz bei 45°.

¹⁾ Vergl. Sprague u. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1348 [1936].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1839 [1937].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1580 [1937].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **24**, 683 [1902].

⁵⁾ Dabei wurde das Thermometer in den bereits auf 170° vorgeheizten Schmelzpunktapparat gebracht, weil beim längeren Erhitzen Zersetzung eintritt.

⁶⁾ Vergl. Hofmann u. Reimer, B. **3**, 757 [1870].

tert. Isobutansulfochlorid: *tert.* Butylmercaptan⁷⁾ wurde mit Hilfe von Perhydrol in Eisessiglösung⁸⁾ zur betreffenden Sulfonsäure oxydiert.

47 g Natriumsalz wurden mit 120 g Phosphorpentachlorid verrührt, worauf Verflüssigung eintrat. Ausb. an Sulfochlorid nach der üblichen Aufarbeitung 25 g, d. s. 55 % d. Th., Sdp.₁₅ 80°.

$C_4H_9O_2ClS$ (156.5). Ber. Cl 22.66, S 20.49. Gef. Cl 22.46, S 20.70.

Das *N*-Cyclohexyl-sulfamid schmilzt nach Krystallisation aus Petroläther bei 61.5°.

Sulfochlorierung des *primär.* Isobutansulfochlorids: 200 g *prim.* Isobutansulfochlorid wurden in 800 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in einer Quarzröhre unter Bestrahlung mit einer Quarzlampe 4 Stdn. mit je 23 g Chlor und 27 g Schwefeldioxyd je Stunde behandelt.

Nach Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs wurde bei 3 mm das noch vorhandene Monosulfochlorid bzw. das gebildete Chlorsulfochlorid abdestilliert. Als Rückstand hinterblieben 137 g durch geringe Mengen Chlorsulfochlorid verunreinigtes Disulfochlorid.

$C_4H_8O_4Cl_2S_2$ (255.1). Ber. Cl 27.8, S 25.0. Gef. Cl 29.3, S 24.18.

Das Disulfanilid schmilzt bei 118°.

$C_{16}H_{20}O_4N_2S_2$ (368.3). Ber. N 7.60, S 17.41. Gef. N 7.42, S 17.70.

II) Vergleichende Betrachtung über die Bildung der einzelnen Isomeren bei der Chlorierung bzw. Sulfochlorierung von unter Normalbedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

Bei der Sulfochlorierung der unter Normalbedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffe wie Propan, *n*- und *iso*-Butan in Tetrachlorkohlenstofflösung unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht kommt es, je nach den Arbeitsbedingungen (Kohlenwasserstoffüberschuß oder Kohlenwasserstoffmangel), in der Hauptsache zur Bildung von Monosulfochloriden oder Disulfochloriden¹⁾.

A) Monosubstitution.

Während beim Arbeiten mit Kohlenwasserstoffüberschuß beim Propan die beiden möglichen isomeren Monosulfochloride etwa im Verhältnis 50:50 entstehen¹⁾, werden die isomeren Monosulfochloride beim *n*-Butan im Verhältnis Butan-1-sulfochlorid zu Butan-2-sulfochlorid wie 33:67 gebildet²⁾.

Das Isobutan liefert, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, nur das *prim.* Isobutansulfochlorid³⁾.

Betrachtet man zum Vergleich die Substitutionsergebnisse bei der direkten Chlorierung dieser gasförmigen Kohlenwasserstoffe unter den Bedingungen der Monochloridbildung, so kommt man zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß bei der Substitution von Propan und *n*-Butan durch die Sulfochloridgruppe bei etwa 20—30° in Tetrachlorkohlenstofflösung praktisch die gleichen Verhältnisse vorliegen wie bei der direkten Chlorierung dieser Gase im gleichen Lösungsmittel bei der gleichen Temperatur oder in der Gasphase bei 300°.

Die direkte Chlorierung von Propan, *n*- und *iso*-Butan bzw. *n*- und *iso*-Pentan bei 300° und höheren Temperaturen sowie teilweise in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 30° wurde in letzter Zeit von H. B. Haß und Mitarbeitern eingehend untersucht⁴⁾.

¹⁾ Vergl. Backer u. Dijkstra, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 282 [1932]; Arndt, B. **54**, 2236 [1921].

²⁾ Vergl. Backer u. Stedehouden, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **52**, 437 [1933].

³⁾ H. B. Haß, E. T. McBee u. Paul Weber, Ind. engin. Chem. **27**, 1192 [1935], **28**, 333 [1936]; H. B. Haß, E. T. McBee u. L. F. Hatsch, Ind. engin. Chem. **29**, 1337 [1937].

Es wurde auf Grund eines sehr umfangreichen Versuchsmaterials festgestellt, daß die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten des Chlors mit den verschiedenartigen Wasserstoffatomen der untersuchten Kohlenwasserstoffe im Verhältnis primär:sekundär:tertiär = 1:3.25:4.43 zueinander stehen.

Nach dieser Gesetzmäßigkeit, an der auch Katalysatoren oder ultraviolettes Licht nichts ändern und die nur von der Temperatur abhängig ist, geht auch die Substitution bei der Sulfochlorierung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe in Tetrachlorkohlenstofflösung vor sich, wobei jedoch, wie das Beispiel des Isobutans gezeigt hat, bei diesen eine Reaktion am tertiären Wasserstoff aus räumlichen Gründen nicht stattfindet, während die direkte Chlorierung infolge des kleineren Atomvolumens des Chlors, im Gegensatz zum verhältnismäßig viel größeren Radikalvolumen der Sulfochlorid-Gruppe, glatt vor sich geht.

In der nachstehenden Tafel sind die Mengen aufgeführt, in denen die isomeren Monochloride bzw. Monosulfochloride entstehen, wenn man Propan, *n*- und *iso*-Butan der direkten Chlorierung bei 20—30° in Tetrachlorkohlenstofflösung oder bei etwa 300° in der Gasphase bzw. der Sulfochlorierung bei 20—30° in Tetrachlorkohlenstofflösung unterwirft.

Kohlenwasserstoff	Bedingungen	Temperatur	1-Substitutionsprodukt %	2-Substitutionsprodukt %
Propan	Gasphasechlorierung	300°	47.6	52.4
„	Chlorierung in Tetrachlorkohlenstofflösung	30°	48.2	51.8
„	Sulfochlorierung in Tetrachlorkohlenstofflösung	25°	50.0	50.0
<i>n</i> -Butan	Gasphasechlorierung	300°	32.0	68.0
„	Sulfochlorierung in Tetrachlorkohlenstofflösung	25°	33.0	67.0
<i>iso</i> -Butan	Gasphasechlorierung	300°	67.0 ¹⁰⁾	33.0
„	Sulfochlorierung in Tetrachlorkohlenstofflösung	25°	100	0.0

Bei über 300° in der Gasphase oder über 30° im kondensierten System verschiebt sich die Reaktionshäufigkeit des Chlors mit den einzelnen Wasserstoffatomen so, daß sich die Verhältniszahlen immer mehr angleichen, d. h. die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten werden je nach Angriff an verschiedenartigen Wasserstoffatomen allmählich geringer, während bei Temperaturniedrigung der umgekehrte Fall eintritt.

Dabei verursacht ein Temperaturwechsel in der flüssigen Phase einen größeren Unterschied in den Reaktionsverhältniszahlen als in der Gasphase.¹⁰⁾ Während man also bei der direkten Chlorierung das Verhältnis der isomeren Monochloride wenigstens einigermaßen durch die Reaktionstemperatur beeinflussen kann, ist dies bei der Sulfochlorierung nicht möglich, weil bei höherer Temperatur, wahrscheinlich infolge der schlechteren Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Tetrachlorkohlenstoff, die direkte Chlorierung ohne gleichzeitigen Einbau von Schwefeldioxyd stark in den Vordergrund tritt.

In der Gasphase geht die Sulfochlorierungsreaktion auch bei niederen Temperaturen nur sehr langsam vor sich, und es bilden sich bevorzugt Chloride bzw. Sulfurylchlorid¹¹⁾.

¹⁰⁾ 1-Chlor-2-methylpropan.

¹¹⁾ Vergl. Amer. Pat. 2174492 (C. 1940 I, 465).

Aber auch bei der direkten Chlorierung lassen sich keine Bedingungen finden, bei denen die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenartigen Wasserstoffatome gleich werden.

Bei der Gasphasechlorierung von Propan bei 300° werden etwa 48 % 1-Chlor-propan und 52 % 2-Chlor-propan gebildet. Bei 600° ist das Verhältnis 58:42, während bei Annahme der gleichen relativen Reaktionsgeschwindigkeit von primärem und sekundärem Wasserstoffatom das Verhältnis 75:25 sein müßte. Höhere Chlorierungstemperaturen können wegen der dann eintretenden Pyrolysegefahr kaum angewendet werden, da dann durch die leichtere Zersetzung des 2-Chlor-propans zu Propylen, also aus anderen Grunde, eine Anreicherung an 1-Chlor-propan stattfindet.

B) Disubstitution.

Unter den Bedingungen der Disubstitution (Kohlenwasserstoffmangel) verläuft die Bildung von isomeren Disulfochloriden bei der Sulfochlorierung sehr viel einfacher als die Chlorierung. Der Grund dafür liegt in erster Linie darin, daß bei der Sulfochlorierung geminale Disubstitution und 1.2-Disubstitution nicht beobachtet wurden¹²⁾. Dadurch vereinfacht sich die Zahl der Disulfochloride beim Propan und *iso*-Butan³⁾ auf eins, während beim *n*-Butan²⁾ 2 Isomere gebildet werden.

Bei der Disulfochlorierung von Propan entsteht ausschließlich Trimethyldisulfochlorid¹⁾, während beim Isobutan das 2-Methyl-propandisulfonsäurechlorid als einziges Disulfochlorid gebildet wird. Beim *n*-Butan fallen Butan-1.4-disulfochlorid und Butan-1.3-disulfochlorid ungefähr im Verhältnis 20:80 an.

Bei der Sulfochlorierung von *n*-Pentan würden sich unter Anwendung der obengemachten Einschränkungen bereits vier isomere Disulfochloride bilden können, deren Trennung eine schwierige Aufgabe darstellt.

Die Verhältnisse bei der Dichlorierung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe bzw. der Chlorierung von deren Monochloriden zu Dichloriden sind wesentlich verwickelter.

Über die Chlorierung im kondensierten System liegen neuere Untersuchungen, z. B. von Tischtschenko und Tschurbakow¹³⁾, vor, welche die Chlorierung von primärem bzw. sekundärem Butylchlorid für sich untersuchten. Es treten dabei jeweils alle theoretisch möglichen Dichlorbutane auf. Über das Verhältnis der einzelnen Isomeren, die bei der Dichlorierung von *n*-Butan in Tetrachlorkohlenstofflösung unmittelbar gebildet werden, sind im Schrifttum keine Angaben zu finden.

In neuester Zeit wurde die Darstellung von Dichlorsubstitutionsprodukten der gasförmigen Kohlenwasserstoffe in der Gasphase von Rust und Vaughan eingehend untersucht¹⁴⁾. Die Autoren stellten dabei eine von ihnen als „vicinal effect“ bezeichnete Substitutionsregelmäßigkeit fest, die darin besteht, daß ein an irgendeiner Stelle des Kohlenwasserstoffmoleküls eingetretenes Chloratom ein zweites Chloratom an der Substitution am Nachbarkohlenstoffatom behindert, während die geminale Disubstitution nur wenig verzögert wird. So entsteht z. B. bei der Chlorierung von *iso*-Propylchlorid bei 400° in überwiegender Ausbeute 2.2-Dichlor-propan.

Aus den Darlegungen folgt, daß die Substitutionsverhältnisse bei der Chlorierung bzw. Sulfochlorierung der unter Normalbedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffe, was die Bildung der Monosubstitutionsprodukte anbelangt, völlig gleich sind, während die Mengenverhältnisse an Disubstitutionsprodukten für beide Reaktionen gänzlich verschieden sind, weil ihre Bildung jeweils von anderen Gesetzmäßigkeiten beherrscht wird.

¹²⁾ Nur bei der Sulfochlorierung von Äthan bei Kohlenwasserstoffmangel konnte nach eigenen Versuchen die Bildung geringer Mengen (etwa 1%, berechnet auf die gebildeten schwefelhaltigen Verbindungen) Äthan-disulfonsäure-(1.2)-chlorid beobachtet werden.

¹³⁾ C. 1937 II, 372 bzw. C. 1938 II, 2575.

¹⁴⁾ Journ. org. Chemistry 6, 479 [1941].