

GERHARD GEISELER und FRIEDRICH ASINGER

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in  
Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, VIII<sup>1)</sup>

ÜBER DEN EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE BILDUNG  
PRIMÄRER CHLORIDE BEI DER DIREKten CHLORIERUNG  
VON n-OCTADECAN

Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke  
und dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle

(Eingegangen am 23. Mai 1957)

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten, mit denen die primären und sekundären Wasserstoffatome in Paraffinkohlenwasserstoffen bei der direkten Chlorierung substituiert werden, läßt sich durch Temperatursteigerung nur ganz unwesentlich erhöhen. Die von W. FUCHS am Beispiel des n-Tetrakosans erhaltenen Resultate, aus denen zu entnehmen ist, daß sich bei der Erhöhung der Chlorierungstemperatur von 50 auf 200° das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von primären und sekundären Wasserstoffatomen von etwa 1:3 auf 3:1 umgekehrt, konnten an den Reaktionsprodukten des n-Octadecans nicht bestätigt werden.

Vor längerer Zeit wurde von dem einen von uns berichtet<sup>2)</sup>, daß bei der Chlorierung der höhermolekularen n-Paraffinkohlenwasserstoffe, wie n-Dodecan und n-Hexadecan, ein etwa äquimolares Gemisch sämtlicher theoretisch möglicher Monochloride entsteht. Nur das endständige primäre Chlorid wird in deutlich geringerer Menge gebildet.

Auf Grund der damaligen Versuchsergebnisse durfte man annehmen, daß auch bei den höhermolekularen n-Alkanen das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten des primären Wasserstoffatoms einer Methylgruppe zum sekundären Wasserstoffatom einer Methylengruppe in derselben Größenordnung liegt, wie es von H. B. HASS und seinen Mitarbb.<sup>3)</sup> an Hand der thermischen Gasphasechlorierung von Propan und n-Butan bei 300° und von F. ASINGER und Mitarbb.<sup>4)</sup> an Hand der Sulfochlorierung der gleichen Kohlenwasserstoffe im kondensierten System bei Raumtemperatur ermittelt wurde. Beide Arbeitskreise fanden, daß dieses Verhältnis bei etwa 1:3.25 liegt. Es bilden sich demgemäß bei der Chlorierung von n-Dodecan bei Raumtempera-

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: Chem. Ber. **90**, 1786 [1957], vorstehend.

<sup>2)</sup> F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 668 [1942].

<sup>3)</sup> H. B. HASS, E. T. McBEE und P. WEBER, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **27**, 1192 [1935]; **28**, 333 [1936]; H. B. HASS, E. T. McBEE und L. F. HATCH, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **29**, 1337 [1937].

<sup>4)</sup> F. ASINGER, W. SCHMIDT und F. EBENEDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 34 [1942]; F. ASINGER, F. EBENEDER und E. BÖCK, ebenda **75**, 42 [1942].

tur etwa 8—9 Mol-% endständiges Chlorid, während die entsprechende Menge beim n-Hexadecan infolge des Ansteigens der Anzahl der sekundären Wasserstoffatome bei gleichbleibender Zahl von primären nur noch etwa 6—7 Mol-% beträgt.

Hass und Mitarbb. haben bei der thermischen Chlorierung von Propan festgestellt, daß bei Temperaturerhöhung sich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von primären und sekundären Wasserstoffatomen dem Wert 1:1 nähert. Während bei der Chlorierung von Propan bei 300° in der Monochloridfraktion 1-Chlor-propan und 2-Chlor-propan im Verhältnis 48:52 entstehen, ist dieses bei 600° 58:42, d. h. die relative Reaktionsgeschwindigkeit der primären und sekundären Wasserstoffatome verschiebt sich von 1:3.3 nach 1:2.2.

Bei Temperaturniedrigung tritt der umgekehrte Fall ein. Höhere Temperaturen als 600° anzuwenden, verbietet sich wegen der dann einsetzenden Dehydrochlorierung, bei der das 2-Chlor-propan wesentlich schneller reagiert, so daß sich das 1-Chlor-propan im Kondensat stark anreichert, eine Anreicherung, die somit aus anderem Grunde als dem einer enormen Bevorzugung des primären Wasserstoffatoms bei der Chlorierung durch Temperaturerhöhung erfolgt.

Eine Angleichung beider Reaktionsgeschwindigkeiten in einem Temperaturbereich, bei dem pyrolytische Vorgänge noch ausscheiden, ist also unter den betrachteten Bedingungen unwahrscheinlich. Aber selbst wenn es möglich wäre, Bedingungen zu finden, unter denen die beiden Wasserstoffatomtypen mit gleicher Geschwindigkeit reagieren würden, könnte sich dies bei den höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen nicht mehr so auswirken, daß man technisch interessante Ausbeuten an primären Chloriden erhielte.

So würde sich beim n-Eikosan der Gehalt an primärem Chlorid von 4.9 Mol-% auf 14.3 Mol-% steigern, wenn das Substitutionsgeschwindigkeitsverhältnis zwischen primären und sekundären Wasserstoffatomen von 1:3.25 nach 1:1 verschoben wird.

Aus den Arbeiten von Hass und Mitarbb. ist auch bekannt, daß im kondensierten System eine gegebene Temperatursteigerung das Verhältnis der Substitutionsgeschwindigkeiten wesentlich mehr zu Gunsten des primären Wasserstoffatoms verschiebt als in der Gasphase. Aber auch auf diese Weise lassen sich keine Bedingungen finden, unter denen die Reaktionsgeschwindigkeiten für beide Wasserstoffatomtypen gleich werden.

W. FUCHS<sup>5)</sup> hat kürzlich mitgeteilt, daß bei der Chlorierung von n-Tetrakosan bei 50° etwa 7.4, bei 100° 15.8, bei 150° 25.8 und bei 200° bereits 31.5% 1-Chlor-tetrakosan gebildet werden, woraus folgt, daß sich das Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnis zwischen primären und sekundären Wasserstoffatomen von etwa 1:1.7 bei 50° nach 3.4:1 bei 200° verschiebt, ein bisher nie beobachteter überraschender Temperatureffekt, der es notwendig machte, die früheren Versuchsergebnisse zu überprüfen, zumal Fuchs eine andere, neue, wesentlich einfacher auszuführende Bestimmungsmöglichkeit für das Verhältnis von prim.: sek. Chloriden angibt.

Fuchs setzte bei seinen Arbeiten voraus, daß von den Monochloriden des n-Tetracosans nur die primären, also endständig substituierten, mit Harnstoff leicht ein gut

<sup>5)</sup> W. FUCHS, IV. World Petrol. Congress Sect. V/A, Preprint 11 [1955].

kristallisierendes Addukt geben, die sekundären innenständigen Chloride hingegen dazu nicht in der Lage sind.

Über die Trennungsmöglichkeit von primären und sekundären Alkylchloriden mit Hilfe von Harnstoff berichtet erstmals ein Patent der BATAAFSCHEN PETROL. Mij.<sup>6)</sup>. Man erfährt daraus, daß die Neigung der Paraffinkohlenwasserstoffe zur Harnstoff-adduktbildung nicht wesentlich geringer wird, wenn ein endständig substituiertes Halogenatom vorhanden ist, sich aber sofort verschlechtert, wenn das Halogenatom sekundär gebunden, also nicht endständig ist, und daß die Fähigkeit der Harnstoff-adduktbildung sich vermindert mit der Größe des Halogenatoms. Den größten Unterschied in der Geschwindigkeit der Adduktbildung ergeben die endständig und innenständig substituierten Jodide. Aus den Patentbeispielen erkennt man jedoch, daß es nicht möglich ist, bei einmaliger Adduktbildung auch nur annähernd eine Auf trennung stellungsisomerer Chloride in primär und sekundär substituierten Anteil zu erreichen, eine Feststellung, die in vorliegender Arbeit eindeutig bestätigt werden konnte.

Mangels irgendwelcher genauer Versuchsresultate in dem oben aufgeführten Patent und in der Arbeit von Fuchs haben wir die Frage der Möglichkeit der Abtrennung von primären Chloriden aus einem Gemisch mit sekundären auf dem Wege über die Harnstoffaddukte eingehender untersucht und anschließend abermals den Einfluß der Chlorierungstemperatur auf die Verteilung des Chlors bezüglich der Substitution in den Methyl- bzw. Methylengruppen höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe geprüft. Für die Untersuchungen stand reines n-Octadecan zur Verfügung.

Da wir mit Hilfe von Testpräparaten feststellen konnten, daß auch sekundäre Chloride zur Adduktbildung mit Harnstoff befähigt sind, wenn auch nicht so schnell und unter Bildung weniger gut kristallisierter Komplexe als die primären, haben wir diese Möglichkeit für eine genaue Abtrennung der primären Chloride von vornherein ausgeschaltet.

Hingegen schien uns durch die Tatsache, daß in der Geschwindigkeit der Aminolyse zwischen dem primären Chlorid und den sekundären Isomeren höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe ein sehr großer Unterschied besteht<sup>1)</sup>, eine Möglichkeit gegeben, den Anteil an primären Chloriden in Gemischen mit sekundären auf kinetischem Wege zu bestimmen.

Zur Erlangung genauer Resultate dienten die in der voranstehenden Arbeit mitgeteilten Meßergebnisse. Aus ihnen geht hervor, daß das primäre Octadecylchlorid bei 90° etwa 90 mal schneller reagiert als das Octadecyl-(2)-chlorid und 270 mal schneller als die Chloride, deren Chlor sich weiter im Inneren der Molekel befindet.

In überschüssigem Cyclohexylamin reagieren die Chloride nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Der Geschwindigkeitsverlauf der Aminolyse des Substitutionsgemisches läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x_1) + k_2(b-x_2) + k_3(c-x_3) + \dots$$

<sup>6)</sup> Engl. Pat. 679 217, Dtsch. Bundes-Pat. 808 909 vom 24. 4. 1952; C. A. 1954, 2755c.

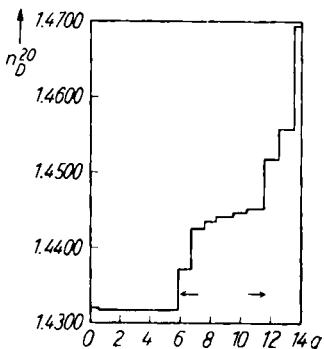
Hierin bedeuten  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  usw. die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Isomeren,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  usw. ihre molaren Anteile im Substitutionsgemisch und  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  usw. die nach der Zeit  $t$  umgesetzten Anteile.  $x$  ist gleich  $x_1 + x_2 + x_3 + \dots$

Durch Integration der obigen Gleichung folgt

$$\dot{x} = a(1 - e^{-k_1 t}) + b(1 - e^{-k_2 t}) + c(1 - e^{-k_3 t}) + \dots$$

Werden die zu einer vorgegebenen Temperatur bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Isomeren eingesetzt, so lässt sich  $x$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit  $t$  darstellen, wenn die molare Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bekannt ist, also die Größen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  usw. gegeben sind. Nach unseren früheren Untersuchungen ist die Geschwindigkeit der Substitution des sekundären Wasserstoffs durch Chlor in höhermolekularen n-Paraffinen bei Raumtemperatur und im kondensierten System etwa 3.25 mal größer als die des primär gebundenen Wasserstoffs. Da nach müßte im vorliegenden Fall bei der Chlorierung des n-Octadecans ein Monochloridgemisch gebildet werden, das 5.46 Mol-% primäres Octadecylchlorid enthält und dessen Rest aus äquimolekularen Anteilen aller sekundären Chloride zusammengesetzt ist. Da die Geschwindigkeitskonstanten der sekundären Isomeren mit Ausnahme des Octadecyl-(2)-chlorids einander gleich sind, können diese in dem dritten Glied der obigen Gleichung zusammengefaßt werden.

Zur Erhärtung der früheren Ergebnisse durch diese recht empfindliche kinetische Methode wurde reines n-Octadecan auf übliche Weise durch Einleiten von Chlor in den mit UV-Licht bestrahlten flüssigen Kohlenwasserstoff partiell chloriert. Das Mol-Verhältnis Kohlenwasserstoff : Chlor wurde mit 1.3:1 festgelegt, um eine optimale Menge an Monosubstitutionsprodukt zu erhalten. Die Isolierung der Monosubstitu-



Abbild. 1. Chromatographische Zerlegung partiell chlorierten n-Octadecans. Ansatz 15 g,  $\leftrightarrow$  Mono-chlorid-Fraktion

tionsprodukte erfolgte auf chromatographischem Wege in 1.15-m-Silikagelsäulen. Ein typisches Chromatogramm vermittelt Abbild. 1. Die durch das Zeichen  $\leftrightarrow$  abgegrenzte Fraktion wurde für die Messung der Aminolysegeschwindigkeit und für die weiteren Untersuchungen verwendet. In Abbild. 2 sind die Geschwindigkeitsmessungen graphisch dargestellt. Kurve 1 zeigt den berechneten Geschwindigkeitsverlauf unter Verwendung der früher gefundenen Substitutionsgesetzmäßigkeiten und der in der vorangegangenen Arbeit mitgeteilten Daten über die Geschwindigkeit der Amino-

lyse der einzelnen Isomeren. Kurve 2 gibt die Verhältnisse wieder, die sich ergeben würden, wenn das Gemisch 7.4% primäres Octadecylchlorid enthielte und der Rest gleichfalls aus äquimolekularen Anteilen der übrigen Isomeren zusammengesetzt angenommen wird. Man sieht, daß die Meßergebnisse, die an den bei 50 und 200° erhaltenen Gemischen erzielt wurden, zwischen beiden Kurven liegen. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, daß die früheren präparativen Feststellungen auf völlig anderem Wege bestätigt werden. Es zeigt aber auch, daß die Bildung des primären Isomeren mit steigender Chlorierungstemperatur nicht zugenommen hat, was aus kinetischen Gründen in gewissem Umfang erwartet werden muß.

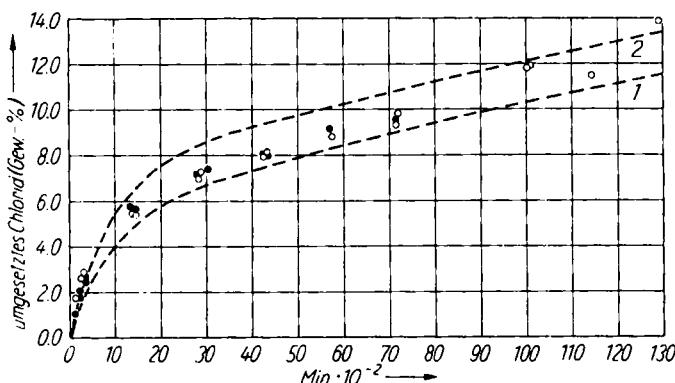


Abbildung 2. Aminolysesgeschwindigkeit von Monochlorierungsprodukten des n-Octadecans mit Cyclohexylamin bei 90°  
○ Chlorierungstemp. 50°, ● Chlorierungstemp. 200°  
Kurve 1 ber. (5.46 % prim. und 94.54 % sek. Chloride)  
Kurve 2 ber. (7.4 % prim. und 92.6 % sek. Chloride)

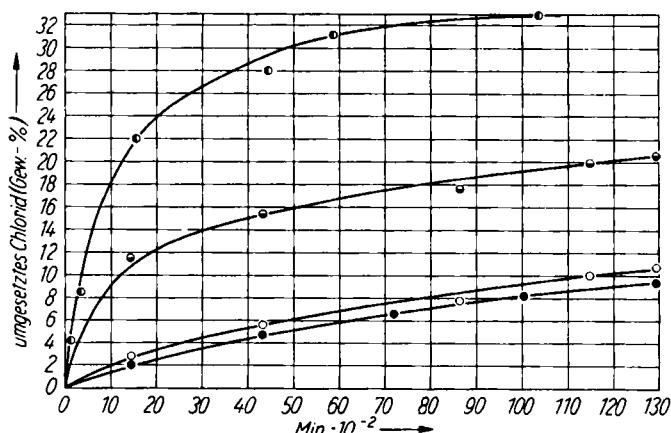
Mit Hilfe dieser Geschwindigkeitsmessungen haben wir auch die Frage nach der Trennungsmöglichkeit von primären und sekundären Chloriden über ihre Harnstoffaddukte geprüft und folgendes gefunden:

Auch die sekundären Chloride bilden Addukte, wie am Beispiel der Octadecyl-(2)-, -(4)- und -(7)-chloride festgestellt werden konnte. Die Adduktbildung tritt langsamer ein als beim primären Octadecylchlorid, die Einschlußverbindungen sind nicht so gut kristallin.

Das Octadecyl-(1)-chlorid bildet mit Harnstoff in Übereinstimmung mit den von W. SCHLENK jr.<sup>7)</sup> gefundenen Gesetzmäßigkeiten ein Addukt, in dem auf 1 Mol. Chlorid 14.5 Moll. Harnstoff entfallen. Octadecyl-(2)-chlorid bindet 14.3, das Octadecyl-(4)-chlorid nur etwa 12.8 Moll. und das Octadecyl-(7)-chlorid mit etwa 16 Moll. Harnstoff deutlich mehr. Da die sekundären Chloride jedoch nur mit einem Reinheitsgrad von 93—96% vorlagen, beanspruchen die eben angeführten Verhältniswerte keine große Genauigkeit. Die Ergebnisse lassen aber erkennen, daß die sekundären Chloride durchaus in der Lage sind, Addukte zu bilden, und daß in den Addukten, wie sie Fuchs erhalten hat, mit großer Wahrscheinlichkeit mehr oder weniger große Anteile

<sup>7)</sup> Fortschr. chem. Forsch. 2, 92 [1951].

sekundärer Chloride enthalten waren. Es ist anzunehmen, daß die zwischen dem primären Octadecylchlorid und den sekundären Isomeren noch feststellbaren geringen Unterschiede in der Neigung zur Harnstoffadduktbildung bei den um 6 C-Atome längeren Tetracosylchloriden noch weniger in Erscheinung treten, vor allem wenn man berücksichtigt, daß bei den höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen zunehmendem Maße auch diejenigen verzweigter Natur Einschlußverbindungen geben. Da die Adduktbildung mit den endständigen Chloriden besser, wahrscheinlich auch schneller verläuft, ist zu erwarten, daß man durch partielle Fällung mit Harnstoff (Fällung mit nur geringen Harnstoffmengen im Vergleich zum Chloridgemisch) zu Fraktionen gelangt, die sich in ihrem Gehalt an endständigem Chlorid voneinander unterscheiden, und zwar in dem Sinn, daß in der ersten Fraktion die größte Menge an primärem Chlorid enthalten ist und daß mit jeder folgenden Fraktion dieser Gehalt abnimmt. Dies konnte gleichfalls durch Geschwindigkeitsmessungen bestätigt werden.



Abbild. 3. Aminolysegeschwindigkeit einiger mit Harnstoff gefällter Fraktionen aus einem Monochlorierungsprodukt des n-Octadecans mit Cyclohexylamin bei 90°  
 ● Frakt. 1     ○ Frakt. 2     □ Frakt. 3+4     ■ Frakt. 5-7

Ein durch chromatographische Fraktionierung gewonnenes Gemisch von Octadecanmonochloriden wurde durch partielle Fällung mit Harnstoff in 7 Fraktionen zerlegt und diese der Aminolyse bei 90° unterworfen. Es zeigte sich, daß die erste Fraktion viel schneller reagierte und daß mit jeder weiteren Fraktion die Geschwindigkeit abnahm (Abbild. 3). Es war aber nicht möglich, aus der ersten Harnstoff-Fällung ein Chlorid zu isolieren, welches auch nur annähernd die Hydrolysegeschwindigkeit des primären Octadecylchlorids gezeigt hätte. Aus diesem Ergebnis folgt, daß bei der Behandlung der Octadecylchloridgemische mit Harnstoff nicht nur die sekundären Isomeren mit gefällt werden, sondern daß auch die Isomerenzusammensetzung im Addukt weitgehend vom Mol.-Verhältnis zwischen Substitutionsgemisch und der zur Fällung verwendeten Harnstoffmenge abhängt.

Für fleißige Mitarbeit danken wir Herrn H. REINHARDT, Leuna.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Chlorierung des n-Octadecans:* 150 g Octadecan (Schmp. 26.9°;  $n_D^{20}$  1.4314) wurden im Rundkolben bei 50° unter UV-Beleuchtung mit 10 l Chlor begast (Mol.-Verhältnis Kohlenwasserstoff/Cl<sub>2</sub> gleich 1.32:1), Reaktionsprodukt 169 g,  $n_D^{20}$  1.4400, Cl-Gehalt 10.57%.

Die gleiche Chlorierung, jedoch bei 200°, ergab 162 g Reaktionsprodukt, Cl-Gehalt 9.47%.

*Chromatographische Fraktionierung:* Zur chromatographischen Zerlegung dienten mit Super-Gel der Farbenfabrik Wolfen gefüllte Säulen von 1.15 m Länge und 35 mm lichter Weite. Füllgewicht: 700 g Gel; Korngröße: 0.1—0.2 mm. Das sorgfältig geschichtete Gel wurde zunächst mit 700 ccm Petroläther vorbefeuchtet, alsdann wurden 75 ccm (63 g) Chlorierungsprodukt aufgegeben und, nachdem dieses in das Gel eingelaufen war, 600 ccm Petroläther als Entwickler nachgefüllt. Nachdem auch diese Menge vollständig eingedrungen war, schloß sich die Elution mit 1000 ccm eines Petroläther/Methanol-Gemisches (1:1) an. Das ausfließende Produkt wurde in 1-ccm-Fraktionen (lösungsmittelelfrei) aufgefangen und diese durch ihren Brechungsindex charakterisiert. Die ersten Anteile verließen die Säule mit relativ großer Geschwindigkeit. Als jedoch die Monochlorierungsprodukte erschienen, nahm die Geschwindigkeit beträchtlich ab, und gegen Ende der Elution, als die höher chlorierten Kohlenwasserstoffe heraustraten, verlief der Prozeß außerordentlich langsam. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Chromatographische Fraktionierung der Chlorierungsprodukte des n-Octadecans

Produkt	Fraktionsanteil Gew.-%	
	Chlorierung bei 50°	Chlorierung bei 200°
Paraffin-Frakt.	38.5	39.9
Monosubstitutionsprodukt	38.5	36.8
Polysubstitutionsprodukt	20.4	19.9
Verlust	2.6	3.5

#### Harnstoffaddukte

1. Octadecyl-(1)-chlorid: 2.11 g Chlorid wurden in 150 ccm bei Zimmertemperatur gesättigte methanol. Harnstofflösung eingetragen und diese Lösung 3 Stdn. intensiv gerührt. Das ausgefallene Addukt wurde abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausb. 8.81 g (94% d. Th.).

N = 31.75%, Cl = 2.77%, Mol.-Verhältnis Harnstoff : Chlorid = 14.5:1.

2. Octadecyl-(2)-chlorid: Unter gleichen Bedingungen ergaben 2.02 g des 2-Isomeren 7.95 g Addukt. N = 32.10%, Cl = 2.70%, Mol.-Verhältnis Harnstoff : Chlorid = 14.3:1. Dieser Wert ist jedoch mit einer merklichen Unsicherheit verbunden, da das Chlorid nur einen Reinheitsgrad von 96.0% aufwies \*).

3. Octadecyl-(4)-chlorid: Analog ergaben 2.1 g des 4-Isomeren 6.76 g Addukt. N = 33.23%, Cl = 3.00%, Mol.-Verhältnis Harnstoff : Chlorid = 14.0:1. Auch dieser Wert ist nicht ganz sicher, da das Chlorid nur einen Reinheitsgrad von 92.7% hatte.

4. Octadecyl-(7)-chlorid: 2.01 g des 7-Isomeren ergaben unter denselben Bedingungen 7.30 g Addukt. N = 33.80%, Cl = 2.32%.

Da auch dieses Chlorid nur von einer 96.1-proz. Reinheit war, ist das sich daraus ergebende Mol.-Verhältnis 18.4:1 mit einem merklichen Fehler behaftet.

\* ) Die Mol.-Verhältnisse für die nicht reinen Chloride wurden unter der Annahme berechnet, daß die Verunreinigungen in etwa gleicher Relation Harnstoff binden, denn der Reinheitsgrad der Chloride aus den Adduktzersetzungen änderte sich nicht.

*Selektive Harnstoffaddukt-Bildung aus den Chlorierungsprodukten des n-Octadecans:* Etwa 25 g des Monosubstitutionsproduktes aus der Chlorierung des n-Octadecans wurden mit 150ccm gesättigter methanol. Harnstofflösung 2 Stdn. gerührt. Das ausgeschiedene Addukt wurde auf einer Glasfritte abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wurden vereinigt, mit Wasser versetzt, die Petrolätherschicht mehrfach mit Wasser geschüttelt, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Öl wurde als dann in gleicher Weise mit gesätt. Harnstofflösung gerührt und dieses Verfahren so lange fortgeführt, bis alles Öl fraktionsweise gefällt war. Die jeweiligen Addukte wurden auf der Fritte mit Wasser zerlegt und die sich bildenden Öle in Petroläther aufgenommen. Die mehrfach mit Wasser gewaschenen Petrolätherlösungen wurden getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand verblieben die vom Harnstoff addierten Anteile des Ausgangsöles. Die Kennzahlen der auf diese Weise erhaltenen Fraktionen aus den Monochlorierungsprodukten des n-Octadecans bei 50 bzw. 200° finden sich in den Tab. 2 und 3.

Tab. 2. Kennzahlen der Harnstoffaddukte von 25 g Monochloroctadecan  
(durch Chlorieren bei 50° erhalten).  
Cl-Gehalt 9.56 % entspr. 78.0 % C<sub>18</sub>-Chlorid = 19.5 g (Rest Octadecan)

Faktion	1	2	3	4	5	6	7
g	5.66	4.92	3.07	2.51	2.13	2.38	1.60
Gew.-%	22.6	19.7	12.7	10.0	8.5	9.5	6.4
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.4370	1.4381	1.4419	1.4439	1.4447	1.4450	1.4456
% Cl	6.07	6.85	10.91		12.15		
% Chlorid	49.5	55.8	88.9		99.0		

Tab. 3. Kennzahlen der Harnstoffaddukte von 25.1 g Monosubstitutionsprodukt  
(Chlorierung bei 200°)  
Cl-Gehalt 9.90 % = 80.1 % Chlorid = 20.6 g (Rest Octadecan)

Faktion	1	2	3	4	5	6
g	4.96	4.30	3.86	3.88	3.73	1.49
Gew.-%	19.7	17.1	15.3	15.9	19.8	5.9
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.4382	1.4398	1.4425	1.4439	1.4431	1.4430
% Cl	7.56		10.97		11.64	
% Chlorid	61.7		89.4		94.9	

Die Zahlen lassen erkennen, daß der Cl-Gehalt der ersten Fällungsfraktionen niedriger liegt als der der folgenden. Dies wird von einem merklichen Gehalt an n-Octadecan im Monosubstitutionsprodukt verursacht und geht auf die chromatographische Zerlegung der Chlorierungsprodukte zurück. Die Fraktion mit den einfach substituierten Reaktionsprodukten wurde mit Absicht etwas breiter gegriffen, um die Monochloride möglichst vollständig zu erfassen.

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung der Chlorierungsprodukte mit Cyclohexylamin wurden in derselben Weise vorgenommen, wie schon früher beschrieben.