

N- β -Hydroxyäthyl-actinomycin C₃: Eine Lösung von 1.5 g *Chloractinomycin* C₃ in 200 ccm Tetrahydrofuran wurde mit 2 g *1-Amino-2-hydroxy-äthan* vermischt, 6 Stdn. unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur aufbewahrt, mit Benzol verdünnt und mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt. Den Verdampfungsrückstand der Benzollösung chromatographierte man, wie vorstehend beschrieben, im System Butylacetat + Di-n-butyläther/10-proz. wäbr. Natrium-*m*-kresotinat. Die herausgeschnittene Hauptzone wurde mit *n*-Butanol eluiert, der Verdampfungsrückstand des Eluates in Äthylacetat aufgenommen und die Lösung unter Nachwaschen mit Äthylacetat an einer Aluminiumoxydsäule (Aktivitätsstufe II) chromatographiert. Das adsorbierte *N*- β -Hydroxyäthyl-actinomycin C₃ eluierte man mit Methanol und erhielt es beim Umkristallisieren des Verdampfungsrückstandes aus Äthylacetat in dunkelroten, bei 216–224° schmelzenden Prismen. Ausb. 1.1 g.

C₆₆H₉₄N₁₂O₁₇ (1337.5) Ber. C 59.26 H 7.08 N 12.56 Gef. *) C 59.20 H 7.30 N 11.91

*) 4 Stdn. bei 80° i. Hochvak. getrocknet.

FRIEDRICH ASINGER, GERHARD GEISELER und KLAUS SCHMIEDEL¹⁾

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen
in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, XII²⁾

Über das Ausmaß der Bildung primärer Monochloride bei der thermischen und photochemischen Chlorierung von *n*-Decan

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

(Eingegangen am 1. Juli 1959)

Bei der thermischen Chlorierung der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe in der Gasphase oberhalb von 300° ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von prim.: sek. Wasserstoffatomen, das bei der photochemischen Chlorierung etwa 1:3 beträgt, auf etwa 1:2.2 verschoben worden, eine Erscheinung, die auch bei der Gasphasechlorierung von Propan, *n*-Butan, *n*-Pentan und *n*-Hexan bekannt ist. Eine Umkehrung der Verhältnisse der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten findet entgegen den Befunden von NEKRASSOWA bzw. GALANINA nicht statt. Die mit steigender Temperatur immer mehr in Erscheinung tretende Anreicherung des prim. Chlorids in der Monochloridfraktion ist darauf zurückzuführen, daß während der Chlorierung eine durch freies Chlor induzierte Dehydrochlorierung stattfindet, der die sek. Chloride wesentlich leichter unterliegen als die primären. Ein beträchtlicher Teil der entstehenden Olefine unterliegt der Polymerisation oder scheidet durch Dichloridbildung aus.

Vor nunmehr bald 20 Jahren haben wir erstmals, und zwar auf rein präparativem Wege, die Zusammensetzung der Chlorierungsprodukte höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe aufgeklärt³⁾.

1) Dissertat. Univ. Halle 1959.

2) XI. Mitteil.: G. GEISELER, F. ASINGER und H. WIEN, Chem. Ber. **92**, 958 [1959].

3) F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 668 [1942].

Als Modellkohlenwasserstoffe dienten n-Dodecan und n-Hexadecan. Die Chlorierung wurde photochemisch bei Raumtemperatur, aber auch bei 100° und darüber, ausgeführt.

Als Resultat dieser Untersuchung ergab sich, daß das Chlor statistisch etwa äquimolar über sämtliche Methylengruppen des Paraffinkohlenwasserstoffs verteilt wird, und daß die Bildung der endständigen Chloride in geringerem Maße stattfindet, daß also die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der ein Wasserstoffatom einer Methylgruppe substituiert wird, deutlich kleiner ist als die eines Wasserstoffatoms einer Methylengruppe.

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von prim. und sek. Wasserstoffatomen, welches bei gegebener Kettenlänge des Paraffinkohlenwasserstoffs das Ausmaß der Bildung an prim. Chlorid bestimmt, konnte auf Grund der damaligen Versuchsergebnisse zu etwa 1:3 ermittelt werden.

Dadurch ergab sich, daß also bezüglich der Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der beiden verschieden gebundenen Wasserstoffatome auch bei den höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen praktisch die gleichen Gesetzmäßigkeiten herrschen wie bei den niedrigmolekularen unter Normalverhältnissen gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffen, dem Propan und n-Butan. Für diese konnten von HASS und Mitarbb. bei der Chlorierung⁴⁾ sowie von ASINGER und Mitarbb. bei der Sulfochlorierung⁵⁾ auf Grund der quantitativen Bestimmung der einzelnen theoretisch möglichen isomeren Monosubstitutionsprodukte festgestellt werden, daß sek. Wasserstoffatome einer Methylengruppe etwa 3 mal häufiger substituiert werden als prim. Wasserstoffatome einer Methylengruppe⁶⁾.

Während man bei der Sulfochlorierung etwa an Raumtemperatur gebunden ist, läßt sich die Chlorierung der Paraffinkohlenwasserstoffe in der Gasphase bis zu deren Pyrolysetemperaturen durchführen.

Während bei der Gasphasechlorierung von Propan bei etwa 300° 1-Chlor-propan und 2-Chlor-propan im Verhältnis von etwa 48:52 gebildet werden, verschiebt dieses sich bei 600° nach 58:42⁴⁾. Man erkennt daraus, daß mit steigender Temperatur die Substitutionsgeschwindigkeit der prim. Wasserstoffatome zwar schneller wächst als die der sek., aber immer noch etwa 2.6 mal geringer ist als diese. Wäre die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden verschieden gebundenen Wasserstoffatome gleich geworden, dann hätten 75% 1-Chlor- und 25% 2-Chlor-propan entstehen müssen.

Würde man die Chlorierung wesentlich über 600° ausführen, käme es zur starken Pyrolyse. Da dabei zuerst das sek. Chlorid infolge seiner geringeren thermischen Stabilität unter Dehydrochlorierung in Chlorwasserstoff und Propylen zerfällt, würde

⁴⁾ H. B. HASS, E. T. MCBEE und P. WEBER, Ind. Engng. Chem. 27, 1190 [1935]; 28, 333 [1936]; H. B. HASS, E. T. MCBEE und L. F. HATCH, ebenda 29, 1335 [1937].

⁵⁾ 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]; F. ASINGER und F. EBENEDER, ebenda 75, 344 [1942].

⁶⁾ Ganz ähnliche Feststellungen haben an Hand der Gasphasechlorierung von n-Butan später auch B. A. KRENZEL und N. A. POKOTILO gemacht, J. angew. Chem. (UdSSR) 24, 727 [1951], vgl. auch A. W. TOPTSCHIEW, B. A. KRENZEL und L. M. ANDREJEW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 85, 1049 [1952].

sich in der Monochloridfraktion das prim. Chlorid anreichern und so eine relativ stark gesteigerte Reaktionsfähigkeit des prim. Wasserstoffatoms vortauschen.

Unter der Annahme, daß die an Hand der Gasphasechlorierung von Propan, n-Butan und n-Pentan⁴⁾ festgestellte relative Reaktionsgeschwindigkeit von prim.: sek. Wasserstoffatom auch auf die höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe übertragbar ist, müßten z. B. bei der Gasphasechlorierung von n-Hexan bei etwa 150° in der Monochloridfraktion ungefähr 20% prim. Chlorid und 80% sek. Chloride vorhanden sein, während bei der Gasphasechlorierung von n-Decan bei etwa 250° unter den Monochlordecanen etwa 12% prim. Chloridecan anwesend sein müßte.

Neuere Untersuchungen über die Gasphasechlorierung der unter Normalverhältnissen flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffe von NEKRASSOWA⁷⁾ und GALANINA⁸⁾ führten zu Resultaten, deren Auslegung allen bisherigen Vorstellungen über die Substitutionsregelmäßigkeiten völlig widersprechen.

Die von NEKRASSOWA bei der Gasphasechlorierung von n-Hexan bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Verhältnissen von Kohlenwasserstoff zu Chlor erhaltenen Resultate zeigt Tab. 1⁹⁾.

Tab. 1. Ausbeuten an 1-Chlorhexan und sek. Chlorhexanen bei der thermischen Chlorierung von n-Hexan in der Gasphase nach Nekrassowa

Mol.-Verhältnis Hexan:Chlor	Temp. °C	Ausbeute in %	
		1-Chlor-hexan	sek. Chlorhexane
6:1	77	nicht vorhanden	75
6:1	97	15	67
6:1	117	24.7	44
6:1	137	43.0	28
4:1	77	nicht vorhanden	73
10:1	77	nicht vorhanden	79.7

Aus dieser Tabelle ergibt sich also, daß bei 77° die sek. Wasserstoffatome der Methylengruppen im n-Hexan so reaktionsfähig sind, daß praktisch noch kein prim. Chlorid gebildet wird. Bei Temperaturerhöhung um 60° auf 137° werden jedoch bereits 43% prim. Chlorhexan neben 28% sek. Chloriden gebildet. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte so, daß die bei der Destillation bei 122–124° übergehenden Anteile als sek. Chlorhexane, die bei 134–137° übergehenden Anteile als prim. Chlorhexan angesehen wurden. Tab. 2 zeigt die bei der Chlorierung von n-Heptan erhaltenen Resultate.

Während also die Chlorierung des n-Hexans bei 137° bereits zu 60% prim. Chlorhexan im Gemisch der Monochloride führt, reagiert bei dieser Temperatur beim n-Heptan das prim.

⁷⁾ W. A. NEKRASSOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **88**, 73 [1953]; **88**, 475 [1953]; W. A. NEKRASSOWA und N. I. SCHUIKIN, Ber. über d. wiss. Arbeiten d. Mitglieder d. Allunionsges. f. Chemie „Mendelejew“ **1953**, 31; Ber. Akad. Wiss. UdSSR **97**, 843 [1954]; Nachr. Akad. Wiss. UdSSR **1955**, 950; ebenda **1956**, 583; W. A. NEKRASSOWA, Ukrain. chem. J. **23**, 483 [1957]; W. A. NEKRASSOWA und N. A. RUMJANZEWA, Chem. Wiss. u. Ind. (UdSSR) **2**, 807 [1957]; W. A. NEKRASSOWA, J. allg. Chem. (UdSSR) **28**, 1561 [1958]; W. A. NEKRASSOWA, ebenda **28**, 1557 [1958].

⁸⁾ R. S. GALANINA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **88**, 983 [1953]; R. S. GALANINA und A. S. NEKRASSOW, Ukrain. chem. J. **21**, 222 [1955]; **21**, 331 [1955]; Ber. Akad. Wiss. UdSSR **100**, 701 [1955]; **108**, 251 [1956].

⁹⁾ W. A. NEKRASSOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **88**, 73 [1953].

Wasserstoffatom praktisch überhaupt noch nicht. Erhöht man die Temperatur um 80°, dann ist im Gemisch der Monochlorheptane bereits 56% prim. Chlorheptan vorhanden. Auch hier wurde die Analyse auf destillativem Weg ausgeführt, die von 45–47°/19.5 Torr siedende Fraktion als Gemisch der sek. Chlorheptane und die von 159–161°/760 Torr. siedende Fraktion als 1-Chlor-heptan angesehen. Eine weitere Charakterisierung der prim. Chloride ist in beiden Fällen nicht vorgenommen worden.

Tab. 2. Ausbeuten an 1-Chlor-heptan und sek. Chlorheptanen bei der thermischen Chlorierung von n-Heptan in der Gasphase⁹⁾

Mol.-Verhältnis Heptan:Chlor	Temp. °C	Ausbeute in %	
		1-Chlor-heptan	sek. Chlorheptane
6:1	137	nicht vorhanden	73.7
6:1	157	13.7	57
6:1	177	22.5	41
6:1	197	40.3	39
6:1	217	45.0	35.9
4:1	137	nicht vorhanden	70
10:1	137	nicht vorhanden	77

In einer weiteren Arbeit, die kurz darauf erschien, wurden von W. A. NEKRASSOWA für die thermische Chlorierung von n-Heptan die in Tab. 3 aufgeführten Resultate bekanntgegeben¹⁰⁾.

Tab. 3. Ausbeuten an 1-Chlor-heptan und sek. Chlorheptanen bei der thermischen Chlorierung von n-Heptan in der Gasphase

Mol.-Verhältnis Heptan:Chlor	Temp. °C	Ausbeute in %	
		1-Chlor-heptan	sek. Chlorheptane
3:1	197	15	40
6:1	197	20	39
10:1	197	40	37
10:1	217	46	35
10:1	227	54	28.7
10:1	237	56	26
10:1	247	63	20.7
10:1	257	67	14
10:1	277	65	12

Während, wie aus Tab. 2 hervorgeht, bei 197° und einem Mol.-Verhältnis von Heptan zu Chlor = 6:1 40.3% prim. Chlorheptan und 39% sek. Chlorheptane gebildet werden, was einem Gehalt von etwa 50% 1-Chlor-heptan in der Monochloridfraktion entspricht, ist bei den in Tab. 3 aufgeführten Versuchsergebnissen unter gleichen Bedingungen der Anteil an prim. Chlorheptan in der Monochloridfraktion nur etwa 34% und, wie man weiterhin erkennen kann, außerordentlich stark abhängig vom Mol.-Verhältnis Heptan:Chlor. Während bei einem Mol.-Verhältnis von Heptan:Chlor = 3:1 bei sonst gleichen Bedingungen und praktisch der gleichen Menge sek. Chlorheptane nur 15% prim. Chlorid gebildet wird, steigt dessen Menge beim Mol.-Verhältnis 6:1 auf 20% und bei 10:1 auf 40% an. Die Resultate sind also keineswegs reproduzierbar. Bei der Gasphaseschlorierung von n-Hexan bei 197°¹⁰⁾ hingegen hat das Mol.-Verhältnis von Hexan:Chlor wie 3:1 oder 10:1 keinen Einfluß auf die Ausbeute an primärem Chlorid. Das so grundlegend verschiedene Verhalten von Hexan und Heptan ist völlig unerklärlich und die Ergebnisse resultieren offensichtlich aus der

¹⁰⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR 88, 475 [1953].

unzulänglichen destillativen Trennung, die kein geeignetes Verfahren zur exakten Trennung relativ komplizierter Stoffgemische darstellt.

In gleicher Weise wurde auch Decan chloriert. Die von 210–212.5°/760 Torr siedende Fraktion wurde als Gemisch der sek. Chlordecane, das von 223–224.8/760 Torr siedende Produkt als 1-Chlor-decan gewertet. In Tab. 4 sind die Ergebnisse bei der thermischen Chlorierung von n-Decan in der Gasphase aufgeführt.

Tab. 4. Ausbeuten an 1-Chlor-decan und sek. Chlordecanen bei der thermischen Chlorierung von n-Decan in der Gasphase^{9, 11)}

Mol.-Verhältnis Decan:Chlor	Temp. °C	Ausbeute in 1-Chlor-decan	%, bezogen auf umgesetztes Decan sek. Chlordecane	Dichlordecane
6:1	197	37.2	60.7	keine
6:1	217	39.7	59.0	keine
6:1	237	43.0	54.6	keine
10:1	197	37.0	61.2	keine
4:1	197	39.2	59.0	keine
*) 6:1	337	49.5	37.3	10.4
6:1	357	54.5	25.4	17.2
6:1	377	52.7	24.6	19.7
10:1	357	55.0	27.3	15.0
4:1	357	48.3	29.0	20.2

Bei 197° sind im Monochlordecangemisch 38% 1-Chlor-decan vorhanden, bei 237° bereits 44% und schließlich bei einer um 100° höheren Temperatur etwa 50%.

Fast zur gleichen Zeit hatten R. S. GALANINA¹²⁾ bzw. GALANINA und NEKRASSOW⁸⁾ ebenfalls die thermische Chlorierung der n-Alkane in der Gasphase untersucht. Der Gehalt an prim. Chlorid in der Monochloridfraktion wurde wieder durch rektifizierende Destillation des Chlorierungsrohproduktes festgestellt. Auf Grund der Zusammensetzung aus prim. und sek. Monochloriden errechneten sie für die Reaktionsgeschwindigkeit der prim. und sek. Wasserstoffatome beim Hexan das Verhältnis 2.4:1, beim Heptan 3.3:1, beim Octan 3:1 und beim Nonan 2.7:1¹³⁾. Bemerkenswert sind die Resultate, die die Autoren bei der Gasphasechlorierung von n-Octan bei einem Mol.-Verhältnis von Octan:Chlor = 10:1 bei verschiedenen Temperaturen erhielten¹⁴⁾ (s. Tab. 5).

Tab. 5. Ergebnisse der Gasphasechlorierung von n-Octan bei verschiedenen Temperaturen Mol.-Verhältnis Octan:Chlor = 10:1¹⁴⁾

Reaktions- temperatur °C	1-Chlor-octan in der Mono- chloridfraktion	% Ausbeute an Dichloroctanen
140	20	34
160	21	20
180	30	13
200	40	13
220	46	5

In dieser Tabelle überrascht der große Gehalt an Dichloroctanen trotz des hohen Octan-überschusses und das starke Absinken mit steigender Temperatur, was mit einem Anstieg

¹¹⁾ Ab *) ist die Tab. mit Werten aus einer anderen Arbeit vervollständigt, vgl. W. A. NEKRASSOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **88**, 475 [1953].

¹²⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR **88**, 983 [1953].

¹³⁾ R. S. GALANINA und A. S. NEKRASSOW, Ukrain. chem. J. **21**, 331 [1955].

¹⁴⁾ R. S. GALANINA und A. S. NEKRASSOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **100**, 701 [1955].

an prim. Chlorid in der Monochloridfraktion verbunden ist. Bei der thermischen Chlorierung von *n*-Dodecan¹⁵⁾ in der Gasphase bei 280° wurden in der Monochloridfraktion 48% prim. Chlordodecan und 52% sek. Chlordodecan ermittelt, woraus die Autoren das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der prim. und sek. Wasserstoffatome zu 3.03:1 errechneten.

Vor einiger Zeit haben G. GEISELER und F. ASINGER nachgewiesen¹⁶⁾, daß die von W. FUCHS¹⁷⁾ am Beispiel des Tetracosans erhaltenen Resultate, wonach sich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von prim.: sek. Wasserstoffatom 1:3 bei 50° auf 3:1 bei 200° umkehrt, nicht zu recht bestehen und daß bei der Chlorierung dieses langkettigen, 44 sek. und 6 prim. Wasserstoffatome enthaltenden Paraffinkohlenwasserstoffes kein überraschender Temperatureffekt auftritt.

Die Chlorierungen wurden hier jedoch im kondensierten System vorgenommen und es wäre möglich, daß in der Gasphase völlig andere Verhältnisse vorliegen. Diese müßten allerdings erst ab *n*-Hexan eintreten, da ja die Gasphasechlorierung der niedrigmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe einschließlich des Pentans von HASS und Mitarbeitern⁴⁾ studiert und dabei das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von prim.:sek. H-Atom wie etwa 1:3 ermittelt wurde.

Die sehr unwahrscheinliche Annahme, daß ab *n*-Hexan andere Substitutionsregelmäßigkeiten in der Gasphase auftreten, wird aber eindeutig durch eine Arbeit von G. CHAMBERS und A. R. UBBELOHDE¹⁸⁾ widerlegt. Diese Autoren konnten auf Grund kinetischer Messungen an der Monochloridfraktion, die bei der Chlorierung von *n*-Hexan bei 88° erhalten wurde, 19.8% und bei 238° 24.6% 1-Chlor-hexan feststellen. Hingegen fand NEKRASSOWA⁹⁾ bei 77° noch kein 1-Chlor-hexan, indessen bei 137° in der Monochloridfraktion bereits 60%. Während nach den Versuchen von CHAMBERS und UBBELOHDE bei 88° das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von prim. und sek. H-Atomen etwa 1:3 beträgt, sinkt es bei 238° auf etwa 1:2.3 ab, was mit der aus den Versuchen beim Propan und *n*-Butan bereits bekannten Tendenz, daß mit Temperaturerhöhung die Unterschiede in den relativen Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen den beiden Wasserstoffatomtypen etwas geringer werden, bestens übereinstimmt. Von einer Umkehrung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten kann aber keine Rede sein.

An Hand der bisher gezeigten Widersprüche in den Arbeiten von NEKRASSOWA bzw. GALANINA und Mitarbeitern und der Nichtreproduzierbarkeit der Ergebnisse folgt, daß das Verfahren zur Ermittlung des Verhältnisses an prim. und sek. Monochlorierungsprodukten durch Rektifikation auf die Chlorierungsprodukte der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe nicht anwendbar ist.

Zur Klärung der Substitutionsverhältnisse bei der thermischen Chlorierung der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe in der Gasphase, die wegen der dabei auftretenden technischen Schwierigkeiten nur dann von Interesse sein könnte, wenn der von NEKRASSOWA bzw. GALANINA festgestellte überraschende Effekt bezüglich der Aktivitätssteigerung des prim. Wasserstoffatoms zurecht besteht, haben wir als Modellschubstanz wegen seines noch nicht zu hohen Siedepunktes und der nur fünf möglichen Monochloride *n*-Decan der photochemischen Chlorierung in der flüssigen

¹⁵⁾ R. S. GALANINA und A. S. NEKRASSOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 108, 251 [1956]. Die Autoren behaupten, daß in der Literatur bisher keine Angaben über die Chlorierung des *n*-Dodecans vorhanden wären. Vgl. jedoch F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 668 [1942].

¹⁶⁾ Chem. Ber. 90, 1790 [1957].

¹⁷⁾ IV. World Petrol Congress, Sect. V/A, Preprint, 11 [1955].

¹⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1955, 285.

Phase und der thermischen Chlorierung in der Gasphase unter den von NEKRASSOWA angegebenen Bedingungen unterworfen und jeweils den Gehalt an 1-Chlor-decan in der Monochloridfraktion mit Hilfe der von uns schon früher benutzten kinetischen Methode bestimmt. Zu diesem Zweck wurden sämtliche stellungsisomeren Chlordecane, von denen die vier sekundären bisher in der Literatur noch nicht beschrieben sind, auf eindeutigen Wege synthetisiert, die Aminolysegeschwindigkeit in überschüssigem Cyclohexylamin gemessen sowie ihre physikalischen Eigenschaften, wie Brechungsindex, Dichte und Siedepunkt in Abhängigkeit von der Stellung des Chlors in der Molekel ermittelt. Die Chloride wurden aus den entsprechenden Alkoholen hergestellt, die sekundären jedoch nicht auf direktem Wege, sondern über ihre Äthyläther durch Umsetzung der letzteren mit Borchlorid. Diese bisher kaum beachtete Methode von W. GERRARD und M. F. LAPPERT¹⁹⁾ bietet die beste Gewähr, daß reine definierte Verbindungen entstehen, was bei der üblichen Methode der Alkylchloridherstellung, vor allem bei den sekundären, nicht gesichert ist. Die physikalischen Eigenschaften der fünf Isomeren vermittelt Tab. 6.

Tab. 6. Physikalische Eigenschaften der fünf theoretisch möglichen Chlor-n-decane in Abhängigkeit von der Stellung des Chlors in der Molekel

Stellung des Chlors in	-(1)	-(2)	-(3)	-(4)	-(5)
n_D^{20}	1.4380	1.4356	1.4362	1.4361	1.4361
d_4^{20}	0.8687	0.8619	0.8642	0.8654	0.8653
Sdp. ⁷⁶⁰ *)	225.8°	212.2°	210.1°	210°	207°

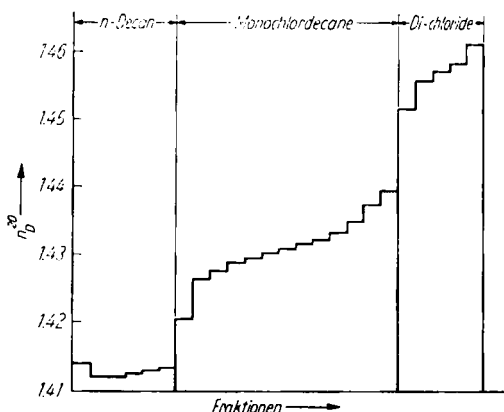
*) Aus den Dampfdruckkurven ermittelt.

Aus den Siedepunktsunterschieden geht bereits deutlich hervor, daß eine Trennung des Monochlordecan-Gemisches in das prim. Chlorid und das Gemisch der sek. Chloride, zumal letzteres im Überschuß vorhanden ist, unter Verwendung von weniger als 100 g Ausgangsprodukt für die Rektifikation nicht mehr exakt ausgeführt werden kann. Da die Herkunft der Alkane aus Erdöl (NEKRASSOWA, GALANINA) auch bei sehr sorgfältiger Reinigung durch Rektifikation und Abnahme schmalster Fraktionen die Möglichkeit der Anwesenheit von verzweigten, ungesättigten und cyclischen Kohlenwasserstoffen nicht ausschließt, wurde für die Untersuchung von uns ein synthetisches n-Decan verwendet. Zur Herstellung des reinen Decans diente n-Decanol aus biologischem Material**), das wir mit Hilfe von Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin in das 1-Chlor-decan überführten, welches dann durch Zersetzung der Grignard-Verbindung mit Methanol den Kohlenwasserstoff ergab. Das Rohdecan wurde schließlich im Autoklaven katalytisch nachhydriert und anschließend feinfraktioniert. Das so hergestellte n-Decan wurde photochemisch in der flüssigen Phase und thermisch in der Gasphase unter verschiedenen Bedingungen chloriert. Aus dem Rohchlorierungsprodukt ließ sich der größte Teil des nicht umgesetzten Decans durch Destillation entfernen. Der Destillationsrückstand wurde dann an Aluminiumoxyd chromatographisch in die drei Hauptfraktionen

¹⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1951, 1020.

**) Herrn Dir. Prof. Dr. B. BLASER, Fa. Henkel & Co., Düsseldorf, danken wir für die Überlassung des Decanols bestens.

(Decan, Monochlordecane und Dichlordecane) getrennt. Das Ergebnis der Säulenchromatographie sei an Hand eines Beispiels in Abbild. 1 gezeigt. Die saubere Abtrennung der Monochloridfraktion erwies sich bei den durch thermische Chlorierung erhaltenen Produkten umso schwieriger, je höher die Chlorierungstemperatur war.



Abbild. 1. Säulenchromatographische Trennung eines durch direkte Chlorierung von n-Decan erhaltenen Gemisches

Die Feststellung des Gehaltes an 1-Chlor-decan in der jeweiligen Monochlorid-fraktion erfolgte auf kinetischem Wege. Hierbei waren folgende Überlegungen maßgebend: Frühere Untersuchungen²⁰⁾ haben gezeigt, daß ein sehr großer Unterschied in der Aminolysegeschwindigkeit zwischen den prim. und den isomeren sek. Chloriden der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe besteht, hingegen ist die Reaktionsfähigkeit der letzteren mit Ausnahme des 2-Isomeren nahezu gleich. Damit ist eine Möglichkeit gegeben, den Gehalt an prim. Chloriden in den durch Chlorierung von n-Paraffinkohlenwasserstoffen erhaltenen Monochloridfraktionen verhältnismäßig einfach aus der Geschwindigkeit der Aminolyse zu ermitteln. Der Gesamtumsatz des Isomerengemisches, also die zur Zeit t gebildete Chlorwasserstoffmenge bei gegebener Aminolysetemperatur, errechnet sich zu:

$$x = a_1(1 - e^{-k_1 t}) + a_2(1 - e^{-k_2 t}) + a_3(1 - e^{-k_3 t}) + \dots + a_i(1 - e^{-k_i t}) \quad (1)$$

mit $a = a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_i$ (Anfangskonzentration Chlordecane-Gemisch).

Da beim Substitutionsvorgang die sek. Isomeren in äquimolaren Mengen gebildet werden, somit $a_2 = a_3 = \dots = a_i$ ist, ergibt sich

$$x = a_1(1 - e^{-k_1 t}) + \frac{a - a_1}{i - 1} (1 - e^{-k_2 t}) + \frac{a - a_1}{i - 1} (1 - e^{-k_3 t}) + \dots + \frac{a - a_1}{i - 1} (1 - e^{-k_i t}) \quad (2)$$

und daraus der Anteil an prim. Chlorid zu:

$$a_1 = \frac{(i - 1)x + a \sum_2^i (e^{-k_i t}) - a(i - 1)}{\sum_2^i (e^{-k_i t}) - (i - 1)e^{-k_1 t}} \quad (3)$$

²⁰⁾ G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. 90, 1786 [1957].

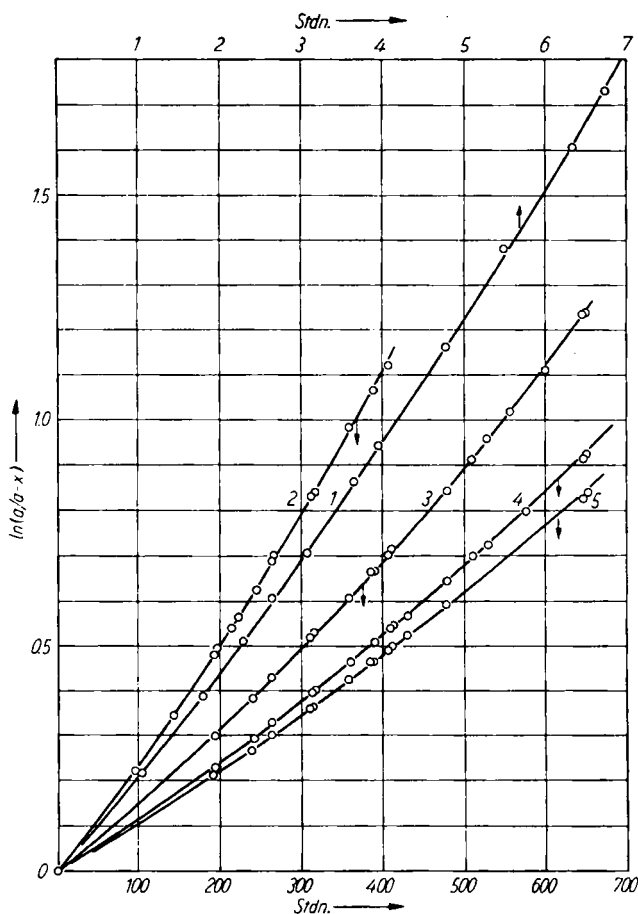
Für den Fall der Chlordecane wird

$$a_1 = \frac{4x + a(e^{-k_2t} + e^{-k_3t} + e^{-k_4t} + e^{-k_5t}) - 4a}{e^{-k_2t} + e^{-k_3t} + e^{-k_4t} + e^{-k_5t} - 4e^{-k_1t}} \quad (4)$$

In großem Überschuß an Cyclohexylamin sollte die Aminolyse streng nach der 1. Ordnung verlaufen. Die Geschwindigkeitsmessungen an den fünf isomeren Chlor-n-decanen haben jedoch ergeben, daß die Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Umsetzung größer werden (Abbild. 2) und daß ein linearer Zusammenhang zwischen der nach der 1. Ordnung berechneten Konstanten und dem Umsatz besteht und somit die Gleichung

$$k_i/k_{0i} = 1 + m_i x \quad (5)$$

gilt, in der k_i die Geschwindigkeitskonstante für die Zeit von Null bis t und k_{0i} die Geschwindigkeitskonstante bei Reaktionsbeginn zur Zeit $t = 0$ und m_i eine für jedes



Abbild. 2. Aminolyse der isomeren Chlordecane.

1: 1-Chlor-, 2: 2-Chlor-, 3: 3-Chlor-, 4: 4-Chlor- und 5: 5-Chlor-decane

Isomere bestimmte Konstante bedeuten. Für 110° ergaben sich für m_i die in Tab. 7 aufgeführten Werte. Die beschleunigende Wirkung ist vermutlich auf einen positiven Salzeffekt des entstehenden Cyclohexylammoniumchlorids zurückzuführen.

Tab. 7. Konstante m_i bei 110°

Chlorid	1-Chlor-	2-Chlor-	3-Chlor-	4-Chlor-	5-Chlor-decan
m_i	7.08	8.26	9.47	8.69	8.41

Die Temperaturabhängigkeit der durch Extrapolation auf $t = 0$ erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_{0i} zwischen 100 und 110° läßt sich durch die nachstehenden Arrheniusschen Gleichungen darstellen:

$$\begin{aligned} k_{01} &= 3.636 \cdot 10^4 \exp(-15471/RT) \text{ sec}^{-1} \\ k_{02} &= 4.535 \cdot 10^6 \exp(-22546/RT) \text{ sec}^{-1} \\ k_{03} &= 5.699 \cdot 10^6 \exp(-23063/RT) \text{ sec}^{-1} \\ k_{04} &= 4.267 \cdot 10^6 \exp(-23004/RT) \text{ sec}^{-1} \\ k_{05} &= 7.279 \cdot 10^6 \exp(-23460/RT) \text{ sec}^{-1}. \end{aligned}$$

Für die Berechnung von a_1 nach Gleichung 1 können die angegebenen k_{0i} -Werte wegen Gl. (5) aber nur bedingt verwendet werden. Ist z. B. im Chloridgemisch der Gehalt an prim. Chlorid sehr groß, so wird durch den bereits bald nach Beginn der Aminolyse vorhandenen, recht hohen Gehalt an Cyclohexylammoniumchlorid die Umsetzungsgeschwindigkeit der sek. Chloride beschleunigt und damit werden deren Konstanten erhöht, wodurch unter Verwendung der k_{0i} -Werte der errechnete Gehalt an prim. Chlorid gegenüber dem wirklich vorhandenen nach einiger Zeit deutlich zu hoch wird. Dieser Fehler ist klein und vernachlässigbar, solange der Umsatz 20% nicht wesentlich übersteigt, was bei den üblichen Monochlordecan-Gemischen und den vorliegenden Reaktionsbedingungen einer Reaktionszeit von etwa 2 Tagen entspricht*).

Nach diesem Verfahren wurden die Monochloridfraktionen aller Chlorierungsprodukte bezüglich ihres Gehaltes an prim. Chlorid untersucht.

PHOTOCHEMISCHE CHLORIERUNG DES n-DECANS

Die photochemische Chlorierung wurde bei -20, +20 und +60° ausgeführt. Das Chlor war mit der doppelten Menge Stickstoff verdünnt, und das Mol.-Verhältnis von Decan:Chlor betrug 7:1. Die Ergebnisse zeigt Tab. 8. Aus den Zahlen erkennt man, daß bei der photochemischen Chlorierung das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von prim.:sek. Wasserstoffatom sich zu etwa 1:3 ergibt. Nur bei einem hohen Chlorüberschuß (Vers. 6), welcher eine beträchtliche Weiterchlorierung der Monochloride zur Folge hat, steigt der Prozentsatz an 1-Chlor-decan etwas an, was darauf hinweist, daß die sek. Chloride etwas rascher weiterchloriert werden als das 1-Chlor-decan. Im Abgas ist praktisch die theoretisch zu erwartende Menge Chlorwasserstoff vorhanden, und auch Jodzahlen treten in den Chlorierungsprodukten nicht auf.

*) Die Berücksichtigung des Salzeffektes führt zu einer komplizierten mathematischen Analyse, über eine empirische Rechenmethode s. SCHMIEDEL, Dissertat. Univ. Halle/Saale 1959.

Tab. 8. Photochemische Chlorierung von n-Decan
Reaktionsdauer 38 Min.

Einsatz in mMol		Reaktions- Temp. °C	Reaktions- dauer Min.	Reaktions- produkt in g	JZ	% Cl	% 1-Chlor- decan	Abgas in mMol	
C ₁₀ H ₂₂	Cl ₂ N ₂							Cl ₂	HCl*)
710	99	210	38	103	0	2.80	10.3	0	97
710	103	210	38	103	0	2.85	11.6	0	101
710	99	210	38	101	0	2.70	11.6	0	98
710	99	—	38	103	0	2.78	13.1	0	92
7100	99	210	38	1000	0	0.29	11.8	0	98
71	99	210	38	12.7	0	25.20	14.2	0	100

*) theoret. Wert 99 mMol

Tab. 9. Thermische Chlorierung von n-Decan

Einsatz in mMol		Mittl. Reaktions- temp. °C	Verweilzeit in Sek.	Versuchs- dauer in Min.	Menge in g	Reaktionsprodukt		Ausbeute Chlordecan in %	Abgas in mMol	
C ₁₀ H ₂₂	Cl ₂					JZ	% Cl		Cl ₂	HCl*)
2000	345	197	52	390	291	1.3	3.95	15.3	94	1.0
2000	345	237	49	390	287	2.2	3.88	18.8	91	0.1
2000	345	287	46	390	282	4.1	3.40	20.7	78	0
2000	345	337	43	390	269	3.3	2.10	30.6	46	0
2000	345	377	40	390	263	2.7	1.86	36.0	40	0

*) theoret. Wert 345 mMol

THERMISCHE CHLORIERUNG IN DER GASPHASE

Die Chlorierung wurde bei verschiedenen Temperaturen (197, 237, 287, 337 und 377°) im strömenden System vorgenommen, und dabei eine Verweilzeit von etwa 46 Sek. bei einem Mol.-Verhältnis von Decan:Chlor = 5.8:1 eingehalten. Sie wurde im übrigen sehr den Bedingungen der russischen Autoren angeglichen. Dem Chlor wurde deshalb auch kein Stickstoff zugesetzt. Die Resultate zeigt Tab. 9.

Aus ihr erkennt man deutlich, daß mit Temperaturerhöhung ein prozentualer Rückgang der Monochlordecanbildung erfolgt, während im Abgas immer mehr Chlorwasserstoff erscheint, als stöchiometrisch zu erwarten ist. Die Abnahme der Monochlordecanfraktion ist somit auf eine Dehydrochlorierung zurückzuführen. Diese geht aber in erster Linie auf Kosten der sek. Chloride, weshalb sich das prim. Chlorid anreichert.

Daß die sek. Chloride leichter dehydrochloriert werden als die primären, ist u. a. aus Untersuchungen von B. A. KRENZEL und N. A. POKOTILO²¹⁾ bekannt, die die thermische Beständigkeit von Chlorbutanen in Gegenwart und in Abwesenheit von Katalysatoren studierten. So ist unter vergleichbaren Bedingungen, wenn z. B. 1-Chlor-butan bei 300° zu 1% dehydrochloriert ist, 2-Chlor-butan bereits zu 34.8% umgesetzt. Bei den höhermolekularen sek. Chloriden, bei denen das Chloratom bei der Dehydrochlorierung auf beiden Seiten ein sek. Wasserstoffatom zur Abspaltung findet, wird der Effekt vermutlich noch größer sein. Systematische Versuche über das Verhalten verschiedener höhermolekularer Chloralkane bei der katalytischen und thermischen Dehydrochlorierung sind im Gange. Bei vorläufigen Versuchen zur rein thermischen Dehydrochlorierung des bei der photochemischen Chlorierung von n-Decan erhaltenen Rohproduktes bei 377° und einer Verweilzeit von 47 Sek. erhielten wir das in Tab. 10 aufgeführte Ergebnis.

Tab. 10. Thermische Behandlung eines photochemisch gewonnenen Chlordecangemisches

	Cl ₂ -Gehalt in %	% 1-Chlor-decan	JZ	n_D^{20}	HCl (mMol)
vor	3.05	11.4	0.0	1.4192	0.0
nach	2.41	14.4	4.3	1.4148	12.7

Daraus ergibt sich, daß bei der Dehydrochlorierung, die an sich geringfügig ist, das prim. Chlordecan angereichert wurde. Aus diesem Versuch ersieht man aber auch, daß die bei der thermischen Chlorierung bei gleicher Temperatur wesentlich weiter gehende Dehydrochlorierung offenbar mit der Chlorierung gekoppelt und nicht eine rein thermisch bedingte Zersetzung ist. Dies überrascht nicht, denn es ist bekannt, daß bei der thermischen Chlorierung eine durch Chlor induzierte Dehydrochlorierung vor sich geht. So wird z. B. Äthylenchlorid beim Erhitzen auf 400° zu etwa 2% zu Vinylchlorid dehydrochloriert, während unter sonst gleichen Bedingungen, aber in Anwesenheit von 0.5% Chlor bei 370° 70% Vinylchlorid gebildet werden²²⁾.

²¹⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR **85**, (1) 103 [1952]; vgl. auch A. P. MESCHERJAKOFF und L. W. PETROWA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR **1952**, 152; N. N. SEMJENOW, Fortschr. Chem. UdSSR **21**, 641 [1952].

²²⁾ Vgl. z. B. M. MUGDAN und D. H. R. BARTON, Amer. Pat. 2.378.859 [1945], C. A. **39**, 4079/7 [1945].

Auch Äthylchlorid spaltet z. B. bei 415° noch keinen Chlorwasserstoff ab, während in Gegenwart kleiner Chlormengen bereits eine deutliche Dehydrochlorierung eintritt²³⁾.

Daß die Zunahme des 1-Chlor-decans im Reaktionsprodukt mit steigender Chlorierungstemperatur nur sehr unwesentlich von einer Änderung der relativen Substitutionsgeschwindigkeit zwischen prim. und sek. gebundenem Wasserstoff, sondern hauptsächlich von den eben erörterten Dehydrochlorierungsvorgängen verursacht wird, mögen die Zahlen in Tab. 11 veranschaulichen.

Tab. 11. Vergleich der thermischen Chlorierung mit der photochemischen Chlorierung bezüglich der Monochlordecanzusammensetzung

Chlorierung	Reakt.-Temp. in °C	Decanchloride in mMol			sek. (ber.)	rel. Substitutionsgeschwindigkeit	Chlor-decan-verlust mMol	Decen in mMol	HCl über die theor. Menge in mMol
		prim.	sek.	ges.					
photochemisch	+20	40	305	345	—	1:2.95	—	—	—
thermisch	197	50	275	325	295	1:2.21	20	15	22
	237	59	256	315	286	1:1.82	30	25	40
	287	56	215	271	289	1:1.93	74	46	84
	337	49	111	160	296	1:2.27	185	35	193
	377	47	89	136	298	1:2.38	207	28	213

Unter vergleichbaren Bedingungen kann angenommen werden, daß unabhängig von der Reaktionstemperatur die Gesamtmenge an gebildetem Monochlordecan konstant ist. Aus den Daten der Spalten 3 und 4 folgt, daß sich die Menge an prim. Chlordecan praktisch nicht ändert, jedoch der Anteil an sek. Chloriden sehr stark abfällt. Wird angenommen, daß die fehlende Menge allein durch Zersetzung der sek. Chloride verursacht wird, so läßt sich aus der konstanten Summe (sie ist hier dem Beispiel der photochemischen Chlorierung gleichgesetzt) und dem Anteil prim. Chlorids die Menge des sek. Chlorids abschätzen, die ohne thermische Zersetzung hätte vorhanden sein müssen. Aus diesem abgeschätzten Wert (Spalte 6) und dem experimentell ermittelten Gehalt an prim. Chlorid errechnet sich dann die relative Reaktionsgeschwindigkeit, die mit einiger Annäherung vorgeherrscht haben muß. Ihre Zahlenwerte sind in der Spalte 7 aufgeführt. Man sieht, daß im Sinne der Ergebnisse von HASS und Mitarbb. tatsächlich ein deutliches Absinken des von ihnen ermittelten Verhältnisses 1:3.25 auf ungefähr 1:2.1 feststellbar wird, daß aber die von den russischen Autoren angegebenen, sehr stark abweichenden Werte durch die Dehydrochlorierung vorgetäuscht sind.

Bemerkenswert in dieser Tabelle ist auch, daß die Jodzahl des Rohproduktes nicht dem durch Dehydrochlorierung entstandenen Chlorwasserstoff entspricht, sondern wesentlich darunter liegt, was darauf hindeutet, daß Olefin durch Polymerisation verlorengegangen ist.

In der Tab. 11 sind die infolge Dehydrochlorierung entstandenen Chlordecanverluste dem entstandenen Decen gegenübergestellt.

²³⁾ Vgl. W. E. VAUGHAN und F. F. RUST, J. org. Chemistry 5, 449 [1940].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Synthese der isomeren Chlor-n-decane

Herstellung der Alkohole: Für die Synthese der fünf stellungsisomeren Chlor-n-decane dienten die entsprechenden Alkohole. Das n-Decanol stammte aus biologischem Material, die sek. Alkohole wurden durch Grignard-Synthese aus 1-Halogen-alkanen und den erforderlichen Aldehyden mit guten Ausbeuten gewonnen. Die Kennzahlen der reinen Verbindungen sind in der nachstehenden Übersicht aufgeführt.

	Alkyl- halogenid	Aldehyd	Ausb. in % d. Th.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D	Sdp./ Torr	Schmp.
Decanol-(1)	—	—	—	1.4374	0.8295	50.04	120/12	+ 6.7
Decanol-(2)	1-Chlor- octan	Acet- aldehyd	81.5	1.4346	0.8249	50.03	108/13	— 1.7
Decanol-(3)	1-Brom- heptan	Propion- aldehyd	73.5	1.4348	0.8266	49.95	101/12	— 7.5
Decanol-(4)	1-Brom- propan	Önanth- aldehyd	85.5	1.4334	0.8238	49.98	101/12	— 11.6
Decanol-(5)	1-Brom- pentan	Valer- aldehyd	92	1.4333	0.8238	49.97	99/11	+ 8.7

Zur weiteren Charakterisierung der Alkohole wurde versucht, kristalline Derivate aus ihnen herzustellen. Feste Phenylurethane ließen sich nur von Decanol-(1) und -(2) erzielen, feste 3.5-Dinitrobenzoate dagegen von allen Alkoholen, jedoch waren diese nur schwer zur Kristallisation zu bringen (aus Äther bei -80°). Aus diesem Grunde wurden die Alkohole durch Oxydation mit Dichromat in die Ketone übergeführt und von ihnen die Semicarbazone und Hydantoine hergestellt. Die Schmp. der Derivate sind in der nachfolgenden Tab. aufgeführt.

Schmelzpunkte in $^\circ\text{C}$

Derivat vom Alkohol bzw. Keton	-(1)	-(2)	-(3)	-(4)	-(5)
Urethan	60—61	37.5—38.5	—	—	—
3.5-Dinitro- benzoat	55.5—56.5	51.2—52.5	47.5—48.5	42.3—43.5	43.5—44.5
Semicarbazone	—	124.5—125.5	102—103	77.5—78.5	79.5—80.5
Hydantoin	—	107.5—108.5	107—109	124—125	138.5—139.5

Herstellung der Äthoxydecane²⁴⁾: In einem 1-l-Zweihalskolben wurden 17 g Kalium (0.43 Mol) und 70 g des Alkohols (0.43 Mol) in 500 ccm Benzol unter gutem Rühren 8 Stdn. auf etwa 70° erwärmt und nach dem Erkalten die Alkoholatlösung tropfenweise mit 150 g reinem Äthylbromid (1.38 Mol) versetzt, wobei sich die Mischung erwärmte. Nach mehrtägigem Aufbewahren folgte viermaliges Waschen mit Wasser, Trocknen mit Na_2SO_4 und destillative Entfernung eines Teiles des Benzols zur Entfernung verbliebener Feuchtigkeit. Der restlichen Lösung wurden zur Entfernung nicht umgesetzten Alkohols 200 g Phthal säureanhydrid zugesetzt und nach dessen Lösung weiter so viel Benzol abdestilliert, bis die Siedetemperatur auf $110-120^\circ$ angestiegen war. Nach 8 stdg. Erhitzen unter Rückfluß und erfolgter Abkühlung wurde von ausgeschiedenen Kristallen abgesehen, alsdann die organische Lösung nach Zusatz von etwas Äther 3 mal mit $m \text{ Na}_2\text{CO}_3$ ausgeschüttelt, der Äther

²⁴⁾ J. KENYON und R. A. McNICOL, J. chem. Soc. [London] 1923, 17.

größtenteils abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung der Phthalsäure mit überschüssiger $m\text{Na}_2\text{CO}_3$ 4 Stdn. gekocht. Nach erneutem Waschen mit Wasser und Trocknen schloß sich eine weitere Behandlung mit Phthalsäureanhydrid in gleicher Weise an. Der schließlich erhaltene Rückstand wurde i. Vak. 2 mal über eine 20-cm-Füllkörperkolonne destilliert. Die reinen Äther siedeten innerhalb 0.1° konstant und zeigten einen schwachen, aber unangenehmen Geruch. Die Ausbeuten lagen zwischen 38 und 34% d. Th. Ihre physikalischen Eigenschaften vermitteln die in der folgenden Tab. aufgeführten Zahlen.

Äthoxy-decan	Sdp./Torr	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	% C	% H
(1)-	101.6/10	0.7940	1.4226	59.71	77.48	13.91
(2)-	91.6/9.0	0.7915	1.4202	59.60	77.20	13.82
(3)-	89.5/9.5	0.7924	1.4200	59.36	77.26	13.84
(4)-	87.3/9.5	0.7928	1.4196	59.43	77.38	13.84
(5)-	87.5/9.5	0.7929	1.4198	59.44	77.38	13.80
				ber. 59.26	77.38	14.06

*Herstellung der Chloride*¹⁹⁾: In einem mit Thermometer, Tropftrichter und Gasableitungsröhr versehenen 250-ccm-Kolben wurden bei -5 bis -10° ca. 140 ccm (1.7 Mol) *Bortrichlorid* unter vorsichtigem Umschütteln tropfenweise mit 80 g (0.43 Mol) *Äthoxydecan* versetzt und nach 15 stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur die Reaktionsmischung destilliert, wobei nach Entfernung des überschüss. BCl_3 bei $78-80^\circ$ das gebildete Äthoxybortrichlorid als Zwischenfraktion überging. Die verbliebenen Rückstände wurden dann bei 11 Torr destilliert und das auf diese Weise erhaltene Destillat über eine mit Glaswendeln versehene 50-cm-Füllkörper-Kolonne bei 1 Torr und unter einem Rücklaufverhältnis von etwa 10:1 rektifiziert. Die reinen Chlordecane siedeten innerhalb von 0.1° konstant. Die Ausbeuten lagen in allen Fällen um 90% d. Th.

Das 1-Chlor-decan wurde nach GERRARD hergestellt. Einer Mischung von 316 g (2.0 Mol) *Decanol-(1)*, 160 g (2.0 Mol) Pyridin und 100 g Benzol wurde unter Rühren langsam 250 g (2.1 Mol) *Thionylchlorid* bei -5° tropfenweise zugefügt und darauf das Reaktionsgemisch 10 Stdn. unter Rückfluß ($125-130^\circ$) erhitzt. Bei etwa 80° begann die SO_2 -Entwicklung unter Braunfärbung. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und Destillation des Rohproduktes über eine 90-cm-Füllkörper-Kolonne führte mit 84-proz. Ausbeute zu reinem, konstant bei $100.5/11$ Torr siedendem *1-Chlor-decan*. Mit Thioharnstoff und Pikrinsäure in Gegenwart von Äthanol bildet es bei 10 stdg. Kochen unter Rückfluß festes *Decyl-(1)-isothioharnstoff-pikrat*, umkrist. aus Alkohol, Schmp. $136.5-137.5^\circ$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (445.5) Ber. C 45.83 H 6.11 N 15.72 S 7.20

Gef. C 46.08 H 6.33 N 15.71 S 7.38

*Herstellung von n-Decan*²⁵⁾: In einem mit Kühler, Rührer und Thermometer versehenen 2-l-Dreihalskolben wurden zu einer Mischung von 63 g Magnesiumspänen, 100 ccm Äther und 2 ccm Äthylbromid eine kleine Menge einer Mischung von 354 g (2.0 Mol) *1-Chlor-decan* in 500 ccm Äther gegeben und nach Einsetzen der Reaktion die Hauptmenge mit solcher Geschwindigkeit hinzugesetzt, daß das Reaktionsgemisch unter lebhaftem Sieden verblieb. Nach beendeter Grignardierung wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und dann nach Abkühlung auf 0° unter gutem Rühren 100 ccm Methanol langsam hinzugegeben. Nach Zersetzung mit 250 ccm verd. Salzsäure wurde die obere Schicht mit Wasser, Natriumcarbonatlösung und wieder Wasser gewaschen. Nach Vertreiben des Lösungsmittels und

²⁵⁾ C. E. BOORD, A. L. HENNE, K. W. GREENLEE, W. L. PERILSTEIN und J. M. DERFER, Ind. Engng. Chem. 41, 609 [1949].

Destillation des Rückstandes über eine 20-cm-Raschig-Kolonne bei 98.5°/63 Torr wurde das *n-Decan* mit einer Ausbeute von 90% d. Th. erhalten. Ein geringer Gehalt an Decen ließ sich durch Hydrieren mit Raney-Nickel bei 150° und 200 at entfernen. Nach Rektifikation über eine 120 cm lange, mit Sattelkörpern gefüllte Kolonne bei 61.5°/13 Torr und einem Rückflußverhältnis von 8:1 wurde ein sehr reines *n-Decan* erhalten. Schmp. – 29.7° (Lit.: – 29.66), n_D^{20} 1.4121 (Lit.: 1.4119), d_4^{20} 0.7299 (Lit.: 0.7301), MR_D 48.52 (Lit.: 48.54)²⁶.

Chlorierung von n-Decan

a) Die *photochemische Chlorierung* erfolgte in einem U-förmigen Glasrohr (Rasotherm) in Mengen von 100 g Decan. In einem Schenkel befand sich ein Rührer, im anderen ein bis zum Boden reichendes Gaseinleitungsrohr und ein Thermometer. Um den Reaktorinhalt ungehindert bestrahlen zu können, wurde nur der Boden des U-Rohres gekühlt bzw. geheizt. Chloriert wurde bei – 20, + 20 und + 60°. Vor jedem Versuch wurde das Reaktionsrohr sorgfältig mit Stickstoff gespült und nach jedem Versuch 30 Min. verbliebene HCl-Reste ebenfalls mit Stickstoff in die mit Kaliumjodid-Lösung beschickte Absorptionsfalle gespült. Die Abgase wurden quantitativ auf ihren Cl₂- und HCl-Gehalt untersucht.

b) Die *thermische Chlorierung* erfolgte in einer Glasspirale von etwa 170 cm Inhalt mit einer Mischkammer am Eingang; sie befand sich in einem Ölbad mit Thermostat. Zur Verdampfung des *n-Decans* und zur Aufheizung des Chlors befanden sich zwei weitere Glasspiralen im gleichen Heizbad und waren mit der Mischkammer verbunden. Die Reaktionsgase passierten einen unmittelbar angeschlossenen Kühler, von dem aus das Kondensat in einen Kolben, das Abgas in eine mit Kaliumjodidlösung beschickte Absorptionsvorlage gelangte. Die Tropfgeschwindigkeit des Decans aus dem Vorratsgefäß und die Strömungsgeschwindigkeit des Chlors wurden so bemessen, daß das Verhältnis KW:Cl₂ etwa 7:1 betrug und die Reaktionszeit zwischen 40 und 51 Sek. lag. Die Reaktionstemperaturen waren 197, 237, 287, 337 und 377°. Die im Abgas gemessene HCl-Menge überstieg die theoretisch zu erwartende erheblich.

Aufarbeitung der Chlorierungsprodukte: Von den von Cl₂ und HCl befreiten Reaktionsprodukten wurde der größte Teil des Kohlenwasserstoffs bei 6 Torr abdestilliert und der dann verbleibende, noch etwa 20% Decan enthaltende Rückstand in einer Säule (90 × 13 mm) über Aluminiumoxyd „MERCK, standardisiert nach BROCKMANN“, chromatographisch in seine Hauptprodukte (Decan, Monochlordecane und höher chloriertes Decan) getrennt. Als Lösungsmittel diente Petroläther (25–45°). Das Aluminiumoxyd wurde vor der Chromatographie mit Petroläther benetzt. Ein am Säulenausgang angebrachter, spiralig geformter Verdampfer ermöglichte, die Fraktionen in lösungsmittelfreiem Zustand zu erhalten. Das Rohprodukt wurde in Mengen zwischen 6 und 20 g aufgegeben, Fraktionen zu je 0.5 cm abgenommen und deren Brechungsindex bestimmt.

Aminolysegeschwindigkeitsmessungen

Cyclohexylamin: Aus technischem Cyclohexylamin wurde eine bei 134.5° siedende Mittelfraktion herausdestilliert, mit einem geringen Zusatz von Schwefelsäure 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht und erneut destilliert. Durch Wasserdampfdestillation der mit Salzsäure nahezu neutralisierten und dann der völlig neutralisierten Lösung des Amins konnten Verunreinigungen, wie CO₂, Neutralöle und Anilin, entfernt werden. Die nach Zugabe der erforderlichen Menge 50-proz. Natronlauge gebildete obere, wasserhaltige Cyclohexylaminschicht ergab nach sorgfältiger Destillation ein sehr reines Produkt.

Sdp.₇₁ 65°, Schmp. – 17.6° (Lit.: – 17.7°), n_D^{20} 1.4594 (Lit.: 1.4593) d_4^{20} 0.8674 (Lit.: 0.8671)²⁷.

²⁶) S. W. FERRIS, Handbook of Hydrocarbons, Academic Press, New York 1955.

²⁷) T. S. CARSWELL und H. L. MORRILL, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 29, 1247 [1937]; A. J. VOGEL, J. chem. Soc. [London] 1948, 1830.

Messungen: Die Aminolyse wurde in mit Vakuummantelhälsen versehenen 250-ccm-Dreihalskolben durchgeführt. Sie befanden sich in Ölbädern, deren Temperatur mittels Thermostat über mehrere Wochen auf $\pm 0.15^\circ$ konstant gehalten werden konnte und waren mit Rührer, Thermometer und einer Vorrichtung zum Einbringen der Reaktanten bzw. zur Entnahme von Proben versehen. Für jeden Versuch wurden durchschnittlich 217 g Cyclohexylamin und etwa 2.5 g Chlordecan eingesetzt. Die mittels 10-ccm-Pipetten entnommenen Proben wurden in eine Mischung aus je 10 ccm Methanol, Wasser und Essigsäure eingebracht und der Chloridgehalt potentiometrisch mittels 0.01 *n* AgNO₃ bestimmt. Als Meßkette diente das System Ag/Meßlösung // K₂SO₄ (gesätt.), // KCl (gesätt.), AgCl (gesätt.) / Ag. Die Ermittlung des Äquivalenzvolumens geschah nach F. L. HAHN und G. WEILER²⁸⁾.

Zur Bestimmung der Anfangskonzentration wurde je eine 25-ccm-Probe entnommen, 3 Tage auf 270° im Bombenrohr erhitzt und davon zwei 10-ccm-Proben unter gleichen Bedingungen wie oben potentiometrisch titriert.

²⁸⁾ Z. analyt. Chem. 69, 417 [1926].

HANS MUSSO und SIGMUND VON GRUNELIUS

Über Wasserstoffbrücken, II¹⁾

Intra- und inter-annulare Wasserstoffbrücken bei *o*-Hydroxy-biphenylen und Hydroxy-biphenylchinonen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 3. Juli 1959)

IR-Spektren zeigen an, daß bei 2.2'-Dihydroxy-biphenyl-Derivaten bevorzugt H-Brücken von den OH-Gruppen zu den π -Elektronen des anderen Ringes ausgebildet werden, wobei die Torsionsschwingung beider Ringe gegeneinander nicht stört. H-Brücken zwischen beiden OH-Gruppen treten in geringem Umfange nur dann auf, wenn in 6.6'-Stellung keine Substituenten stehen. Bei 2-Hydroxy-biphenyl-mono- und -dichinonen erfolgt die Brückenbindung bevorzugt innerhalb eines Ringes, und nur wenn das nicht möglich ist, zur C=O-Gruppe am zweiten Ring. Auch solche H-Brücken werden durch Substituenten in 6.6'-Stellung weitgehend verhindert. Bei allen O—H...O-Brücken, deren Brückenköpfe an verschiedenen Ringen stehen, wird die OH-Bande im IR-Spektrum durch die Torsionsschwingung stark verbreitert.

Bei Hydroxy-biphenylderivaten und Hydroxy-biphenylchinonen werden die Eigenschaften, wie z.B. die Acidität, die Löslichkeit und das Reaktionsvermögen, wesentlich durch die Stellung der zur Wasserstoffbrückenbindung befähigten Gruppen zueinander bedingt. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, welche Aussagen über die Konstellation und über die Art der Wasserstoffbrücken bei diesen Verbindungen an Hand der Schwingungsspektren möglich sind.

¹⁾ I. Mitteil.: H. Musso, Chem. Ber. 88, 1915 [1955].