

diazoniumborfluorid in gelben, aus Wasser umkrystallisierbaren Nadeln vom Zers.-Pkt.  $113^{\circ}$  aus, entspr. einer Ausbeute von 83 %.

0.2020 g Sbst.: 18.8 ccm N ( $22^{\circ}$ , 747 mm).

$C_{10}H_{14}N_3.BF_4$  (263). Ber. (Diazo-)N 10.6. Gef. N 10.6.

Die trockne Zersetzung von 20 g dieses Diazoniumborfluorides schritt nach anfänglichem Erwärmen von selbst ruhig fort und lieferte durch die oben beschriebene Aufarbeitung neben viel harzigem Rückstande 2.5 g reines *p*-Fluor-*N*-diäthyl-anilin vom Sdp.<sub>12</sub>  $92.5^{\circ 15}$ ), entspr. einer Ausbeute von 20 %.

0.2092 g Sbst.: 15.8 ccm N ( $21^{\circ}$ , 756 mm).

$C_{10}H_{14}NF$  (167). Ber. N 8.4. Gef. N 8.7.

Pikrat: Aus einer kurze Zeit aufgekochten Lösung von molaren Mengen Base und Pikrinsäure in Benzol fielen beim Erkalten gelbe Prismen vom Schmp.  $147^{\circ}$  aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstant bleibenden Schmp.  $150.5^{\circ}$  zeigten.

$C_{16}H_{17}O_7N_4F$  (396). Ber. C 48.5, H 4.3, N 14.1. Gef. C 48.5, H 4.6, N 14.2.

Hrn. Prof. Skita danken wir wiederum für Unterstützung durch Institutsmittel.

Hannover, Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule.

#### 148. E. Wertyporoch: Chlorierungen der Paraffine (II. Mittel).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 8. April 1933.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß bei der Chlorierung von Toluol-Derivaten die Gegenwart kleiner Mengen  $SbCl_5$  ( $1/100$  Mol.), die selbst nicht chlorierend wirken, die Monochlorierung stark fördern, daß dagegen bei Anwendung von Jod als Katalysator reichlich höhere Chloride gebildet werden. Es lag nahe, weiter die Wirkung beider Katalysatoren bei der Chlorierung von flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen nachzuprüfen, weil die Chlorierung dieser Stoffe technisch von Bedeutung ist.

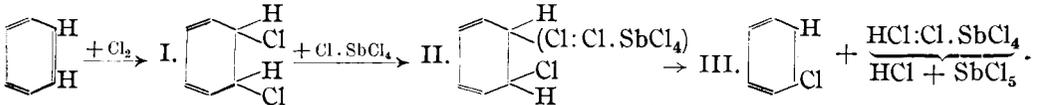
Von den leicht flüchtigen Paraffinen wird hauptsächlich ein Gemisch von beiden Pentanen, die etwa 40 % des Gasolins ausmachen, in Amerika in großem Maßstabe für die Gewinnung der als Lösungsmittel wertvollen Amylacetate chloriert. Zugaben von unlöslichen und nicht-flüchtigen Metallchloriden ergeben zwar hohe Ausbeuten an Monoverbindungen, wirken aber dabei umlagernd zu sekundären und tertiären Chloriden<sup>2)</sup>. Die manchmal angegebenen Ausbeuten in technischen Verfahren beziehen sich nur auf das verbrauchte Chlor.

Es wurde *n*- und *i*-Pentan (feucht und trocken) ohne und bei Gegenwart von Katalysatoren wie  $SbCl_5$  und Jod in der Siedehitze chloriert (ohne und mit Sonnenlicht). Außerdem wurde *n*-Hexan, *n*-Heptan aus Petroleum und die drei Benzin-Fractionen von  $30-50^{\circ}$ ,  $50-60^{\circ}$  und  $60-70^{\circ}$  Sdp. wie oben behandelt. Als Beispiel für einen cyclischen gesättigten Kohlenwasserstoff wurde Cyclohexan chloriert.

<sup>15)</sup> W. Bockemüller gibt  $214^{\circ}$  bei Atmosphärendruck an.

<sup>1)</sup> E. Wertyporoch, A. **493**, 153 [1932].    <sup>2)</sup> E. Ayres, C. **1929**, II 2935.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist  $SbCl_5$  bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen ohne wesentliche steigernde Wirkung auf die Chlorierungs-Geschwindigkeit und wird als leicht zersetzliche Doppelverbindung beim Einleiten von Chlor ausgefällt. Die geringen in der Lösung gebliebenen  $SbCl_5$ -Mengen üben sogar im allgemeinen hemmende Wirkung aus. Der Unterschied bei aromatischen Kohlenwasserstoffen scheint auf folgendem zu beruhen: Hier tritt primär Verknüpfung (II) mit dem Halogen-Additionsprodukt<sup>3)</sup> (I) ein und Stabilisierung unter Abspaltung eines wieder in Metallchlorid und  $HCl$  zerfallenden  $HCl$ -Komplexes<sup>4)</sup>. Die so entstandenen cyclischen Halogenverbindungen (III) aber sind nicht mehr komplexbildend:



Bei den acyclischen Halogenverbindungen entstehen beständige, noch zu untersuchende Komplexe, die ausfallen, und es fehlt die Abspaltung fördernde Rückbildung des benzoiden Moleküls. Sehr gering ist die Wirkung von Jod als Überträger bei beiden Pentanen und steigt dann etwas über Hexan, Cyclohexan bis zu Heptan. Als Unterschied zwischen  $SbCl_5$  und Jod ist zu erwähnen, daß im ersten Falle hauptsächlich Dichloride gebildet werden, also ganz das Gegenteil wie bei aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Bei Chlorierung ohne Katalysator erweist sich, wie schon Ossian Aschan<sup>5)</sup> gefunden hat, feuchtes Chlor<sup>6)</sup> sehr wirksam für die Bildung von Monochlorprodukten. Die Wirkung wird kleiner, je größer das Molekulargewicht ist, also in der Reihenfolge Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan. Das Verhältnis zwischen Mono- und höheren Chlorverbindungen ist bei trockener Chlorierung etwas kleiner als beim feuchten Chlor; die folgende Übersicht zeigt den Gesamtumsatz und die Menge der Monochlorprodukte:

	n-Pentan				i-Pentan				Hexan				Cyclohexan				Heptan				
	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d	
Gesamtumsatz (in % d. Ausgangsstoffes) . . . . .	26	34	22	7	14	20	5	0.5	20	43	3	10	29	54	19	—24	13	60	65	3—4	13
In Monochlorderiv. umgesetzter Anteil des Ausgangsstoffes . . . . .	22	31	12	0.5	12	18	4	0.3	18	38	2	7	27	47	0—2	—	10	41	50	2	9

<sup>3)</sup> Diese Auffassung bestätigen Leitfähigkeitsmessungen mit  $SbCl_5$  in nicht-wäßrigen Lösungen, über die demnächst berichtet wird.

<sup>4)</sup> vergl. A. Wohl, B. **64**, 1381, Anm. 6 [1931].

<sup>5)</sup> Ossian Aschan, C. **1919**, I 221. Nach ihm beruht die katalytische Wirkung des Lichtes auf der Bildung des Komplexes  $Cl_2$ . Bei Gegenwart von Wasser entsteht ein Hydrat  $H_2O \cdot Cl_2 + nH_2O$ , das unter  $0^\circ$  beständig ist, aber bei höherer Temperatur wohl nur kurze Zeit existenzfähig ist.

<sup>6)</sup> Diese starke Reaktionsfähigkeit des Chlors bei Gegenwart von wenig Wasser kann man vielleicht durch die hohe Lösungswärme des entstandenen Chlorwasserstoffs im Wasser erklären; vergl. Bildung von  $HJ$  aus Jod und  $H_2S$  bei Gegenwart von Wasser.

<sup>7)</sup> Im Sonnenlicht Gesamtumsatz (A) 18%, Monochloride (B) 16%; A:B = 9:1.

Das Verhältnis des in Monochloride zu dem in höhere Chlorprodukte übergeführten Anteils ist bei:

Art der Chlorierung	<i>n</i> -Pentan	<i>i</i> -Pentan	Hexan	Heptan	Cyclohexan
trocken ... (a)	7:1	9:1	9:1	2:1	13:1
feucht.... (b)	10:1	12:1	8:1	3:1	7:1
SbCl <sub>5</sub> .... (c)	1:1 <sup>7)</sup>	2,5:1	2:1	1:1	1:11 <sup>8)</sup>
Jod ..... (d)	1:1	1:1	1,5:1	2:1	4:1

*n*-Pentan: Die weitere Untersuchung verfolgte die Frage nach der Struktur der gebildeten Monochloride. Nach Schorlemmer<sup>9)</sup> liefert *n*-Pentan bei der Chlorierung eine Fraktion vom Sdp. 100–102°. Diese Angaben konnten nicht bestätigt werden. Bei Aufarbeitung des Chlorierungsgemisches im Birektifikator<sup>10)</sup> wurden hauptsächlich 1- und 4-Chlor-2-methyl-butane (*i*-Amylchloride), Sdp. bis 100°, neben wenig 1-Chlor-pentan isoliert.

Zum Nachweis wurden die erhaltenen Amylchloride durch Veresterung mit Natriumacetat-Eisessig im Bombenrohr in Amylacetate übergeführt. Man erhält etwa  $\frac{2}{3}$  1- und 4-*prim.*-Isoamylacetate (Sdp. 130–140°) und  $\frac{1}{3}$  *sek.*-Amylacetat, außer Amylenen, die bei 36–37° siedeten. Nur bei feuchter Chlorierung bleibt 1-Chlor-pentan zu  $\frac{1}{3}$  erhalten, sonst wird es wahrscheinlich durch Wärme-Wirkung in Isoamylchlorid umgewandelt.

Bei Gegenwart von SbCl<sub>5</sub> entstehen sehr viel Dichloride, indem Monochloride viel schneller als Pentane chloriert werden; die Anwesenheit von Schlüsselatomen erleichtert ja primäre Anlagerung von Chlor. Eigenartig ist die Zusammenwirkung von SbCl<sub>5</sub> und Licht bei der Chlorierung. Während Belichtung sonst sowohl bei trockner wie bei feuchter Chlorierung nur eine verschwindend geringe Beschleunigung und keinen Unterschied für die Bildung der Isomeren bedingt und andererseits ohne Licht zur Hälfte Mono- und Dichloride gebildet werden, tritt im Sonnenlicht hauptsächlich die Bildung von Monochlor-pentanen ein. Das Verhältnis der gebildeten Mono- zu Dichloriden beträgt ohne Sonnenlicht 1:1, mit Sonnenlicht 9–11:1. Diese Tatsache kann so erklärt werden, daß aus SbCl<sub>5</sub> und Cl<sub>2</sub> im Licht ein Additionsprodukt sich bildet, in welchem Chlor aktiviert ist.

Bei *i*-Pentan wurden die Angaben von Aschan<sup>11)</sup>, daß sämtliche vier *i*-Amylchloride entstehen, bestätigt. Es wird schwieriger vom Chlor angegriffen.

*n*-Hexan: Aus *n*-Hexan sollten nach Schorlemmer<sup>12)</sup> mit Jod in der flüssigen Phase sich hauptsächlich Polychloride bilden, dies aber wurde nicht bestätigt; ich erhielt zur Hälfte Monochloride, und zwar hauptsächlich 2-Chlor-hexan neben wenig 1-Chlor-hexan. Das entspricht den Arbeiten

<sup>8)</sup> Darunter Trichlorprodukte (15%).

<sup>9)</sup> A. 161, 268 [1872].

<sup>10)</sup> Der Vorlauf, bestehend aus Monochloriden und Pentan, ließ sich weitgehend in seine Komponenten trennen, indem man ihn zu den bei der Destillation zurückbleibenden Dichloriden zusetzt und noch einmal destilliert; vielleicht beruht die Trennungsmöglichkeit auf der Bildung eines azeotropen Gemenges.

<sup>11)</sup> l. c.

<sup>12)</sup> C. Schorlemmer, A. 127, 314 [1863], 161, 265 [1877]; C. Schorlemmer u. T. C. Thorpe, A. 217, 152 [1863].

von Michael<sup>13)</sup>, der aus dem von ihm aufgestellten Verteilungs-Prinzip nach den relativen Polaritäten der C-Atome ableitete, daß im Hexan Substitution in 2-, 3- und 1-Stellung in absteigenden Mengen eintritt.

*n*-Heptan: Die Angabe von Schorlemmer<sup>12)</sup>, daß *n*-Heptan bei Chlorierung bei Gegenwart von Jod  $\alpha$ -Chlor-heptan gibt, wurde bestätigt. Auch bei Anwendung von  $\text{SbCl}_5$  wie von trockenem und feuchtem Chlor entsteht nur  $\alpha$ -Chlor-heptan.

Die Untersuchung der techn. Produkte, wie Petroläther, Sdp. 30–50°, Benzine, Sdp. 50–60° und 60–70°, entspricht den an reinen Verbindungen oben beschriebenen Ergebnissen, also mit  $\text{SbCl}_5$  im Sonnenlicht ebenso gute Ausbeuten an Monochloriden wie bei Chlorierung mit feuchtem Chlor.

Cyclohexan: Es wurde festgestellt, daß bei feuchter Chlorierung mehr Cyclohexan umgesetzt wird als bei der Einwirkung von trockenem Chlorgas (54 gegen 29%), aber es entstehen auch in größeren Mengen Dichloride, im Gegensatz zu den Angaben von Markownikow<sup>14)</sup>, daß bei Anwendung von feuchtem Chlor weniger Polychlororderivate entstehen sollen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die beste Ausbeute an Monochloriden die Behandlung der Kohlenwasserstoffe mit feuchtem Chlor oder die Behandlung mit  $\text{SbCl}_5$  bei Gegenwart von Sonnenlicht nach den hier gegebenen Vorschriften liefert.

Hrn. Geheimrat Wohl spreche ich meinen ergebensten Dank für die Förderung dieser Arbeit aus.

### Beschreibung der Versuche.

(Mit W. Kwasniewski.)

In einem Rundkolben mit Seitenansatz und angeschmolzenem Kühler werden 250 g über Natrium getrocknetes *n*-Pentan<sup>15)</sup> chloriert. Das Einleitungsrohr taucht in die Flüssigkeit ein, und das Ganze befindet sich in einem Wasserbade. Um Pentan-Verluste bei der Chlorierung zu vermeiden, wird über dem Wasserkühler ein Schlangenkühler mit Kältemischung angebracht, und die abziehenden Gase werden durch eine Falle mit  $\text{CO}_2$ -Schnee hindurchgeleitet. Bei feuchter Chlorierung wird das Chlor durch eine Waschflasche mit Wasser durchgeleitet, sonst wird das Chlor mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Es wird 2 Stdn. ohne Sonnenlicht im Dunkeln ein rascher Chlorstrom durchgeleitet, so daß man eben die Blasen nicht mehr zählen kann. Durch Gewichts-Zunahme des Kolbens und der Kühltasche in  $\text{CO}_2$ -Schnee läßt sich nur die relative Gewichts-Zunahme (+ gelöstes Chlor und Salzsäuregas) feststellen. Bei trockner und feuchter Chlorierung sieht die Chlorierungs-Flüssigkeit klar hell aus und enthält kein aufgelöstes Chlor. Dagegen sieht das Reaktionsprodukt bei Anwendung von  $\text{SbCl}_5$  oder Jod als Katalysator intensiv gelb aus und hat Chlor gelöst. Das zugesetzte  $\text{SbCl}_5$  löst sich zuerst schwach trübe auf, beim Einleiten von Chlor wird die Lösung

<sup>13)</sup> A. Michael u. H. T. Turner, B. **34**, 4028 [1901], **39**, 2139, 2153 [1906].

<sup>14)</sup> A. **302**, 9 [1898].

<sup>15)</sup> Sämtliche Präparate von Dr. Fraenkel u. Dr. Landau, hergestellt aus Petroleum-Arten rumänischen und amerikanischen Ursprungs, vor der Chlorierung mit Natrium getrocknet.

hellgelb, und nach einiger Zeit fällt ein krystallisierter Niederschlag aus, der beim Absaugen an der Luft schwarz wird.

Das Umsetzungsprodukt bei trockner und feuchter Chlorierung wird mit Wasser, verd. Sodalösung und Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Birektifikator destilliert.  $\text{SbCl}_5$  wird mit verd. Salzsäure entfernt, dann wird das Produkt wie oben behandelt. Jod wird durch mehrmaliges Schütteln mit verd. Natronlauge entfernt. Die in der Kühltasche mit  $\text{CO}_2$ -Schnee befindliche Flüssigkeit wird vorsichtig auf Eis gegossen und das abgeschiedene Pentan zum Reaktionsprodukt zugesetzt und zusammen verarbeitet. Sämtliche nachfolgenden Versuche wurden gleichartig ausgeführt.

202 g Pentan,  $35^\circ$  Bad-Temp., 1 Stde. 36 Min. chloriert, ohne Katalysator, trocken.

Bad-Temp.	Sdp.	Stoff	g
$60^\circ$	$36-37^\circ$	<i>n</i> -Pentan	105
bis $100^\circ$	bis $80^\circ$	<i>n</i> -Pentan + Chlor-pentane	21
$130^\circ$	$97-99^\circ$	1-Chlor-2-methyl-butan	41.5
$150^\circ$	$100-100.5^\circ$	4-Chlor-2-methyl-butan	11
$170-180^\circ$	$103-104^\circ$	2- und 3-Chlor-pentane	7.2
Rest	—	Dichloride	13.7

Verluste beim Waschen und Umgießen sowie bei der Destillation betragen etwa 7—10% des angewandten Pentans. Alle Versuche sind auf 250 g umgerechnet.

Der Vorlauf bei  $80^\circ$  (Bad  $100^\circ$ ) wird zum Rückstand (Dichlorid) zugesetzt und noch einmal destilliert:

Bad bis $60^\circ$	Sdp. bis $50^\circ$	21 g
Bad bis $130^\circ$	Sdp. $97-99^\circ$	6.8 g

Rest Verluste.

### Übersichtliche Zusammenstellung einiger Versuche.

250 g *n*-Pentan,  $35^\circ$ , 2 Stdn.

	umgesetzt	in Mono-	in Dichloride
	g	g	g
ohne Katalysator, trocken . . . . .	64.2	55.6	8.6
ohne Katalysator, feucht . . . . .	84.3	76.9	7.4
mit $\text{SbCl}_5$ (1.65 g) . . . . .	55.7	29	26.7
mit $\text{SbCl}_5$ (1.65 g) im Sonnenlicht . . . . .	44.6	40.2	4.4
Jod, 0.75 g . . . . .	2.3	1.2	1.1
$\text{SbCl}_5$ , 1.65 g, im Sonnenlicht, 6 Stdn. . . . .	119.1	99.0	20.1
36 g Pentan je $\frac{1}{2}$ Stde., 0.45 g $\text{SbCl}_5$ . . . . .	22.8	—	22.8

*i*-Pentan (über Na getrocknet).

Die Chlorierung wurde wie beim *n*-Pentan ausgeführt. 202 g *i*-Pentan, 1 Stde. 36 Min., ohne Katalysator, feucht.

Bad-Temp.	Sdp.	Stoff	g
$50^\circ$	$28-30^\circ$	<i>i</i> -Pentan	105
bis $100^\circ$	$70-80^\circ$	Gemisch <i>i</i> -Pentan + Chlorprodukt	23
$130^\circ$	$96-97^\circ$	1-Chlor-2-methyl-butan	28
$145^\circ$	$100^\circ$	4-Chlor-2-methyl-butan	12.6
	Rest	Dichloride	6.1

Wegen der großen Flüchtigkeit des *i*-Pentans betragen beim Abdestillieren die Verluste an *i*-Pentan ca. 20%, obwohl die Vorlage mit Eis gekühlt wird.

Der Vorlauf, 23 g, Sdp. 70—80°, wird wie bei *n*-Pentan behandelt:

Bad 100°	70°	12 g <i>i</i> -Pentan mit etwa 30% Chloriden
Bad 135°	etwa 100°	10.2 g
		Rest Verlust

Das zugesetzte SbCl<sub>5</sub> fällt wie beim *n*-Pentan als krystallinischer Niederschlag aus.

250 g *i*-Pentan, 2 Stdn., 35° Bad-Temp.

	umgesetzt	in Mono-	in Dichloride
	g	g	g
ohne Katalysator, trocken .....	34.2	31.1	3.1
ohne Katalysator, feucht .....	46.4	42.5	3.9
SbCl <sub>5</sub> , 1.65 g .....	12.4	8.9	3.5
Jod, 0.5 g .....	1.2	0.7	0.5

*n*-Hexan (über Na getrocknet).

Das zugesetzte SbCl<sub>5</sub> fällt, nachdem kurze Zeit Chlor eingeleitet wurde, als ein schwarzer, klebriger Niederschlag aus, der sich in Aceton mit dunkelvioletter Farbe auflöst. Die Flüssigkeit enthält nur Spuren von SbCl<sub>5</sub>. Es wird bei 60° chloriert.

213 g *n*-Hexan, 1 Stde. 45 Min. trocken chloriert.

Bad-Temp.	Sdp.	Stoff	g
100—110°	69—70°	<i>n</i> -Hexan	151
bis 150°	bis 120°	<i>n</i> -Hexan + Chloride	14.5
180°	123—132°	hauptsächlich α-Chlor-hexan	45.0
	Rest	Dichloride	7.2

	umgesetzt	in Mono-	in Dichloride
	g	g	g
ohne Katalysator, trocken .....	48.7	44.0	4.7
ohne Katalysator, trocken, im Licht.	50.8	44.3	6.5
ohne Katalysator, feucht .....	106.4	94.9	11.5
mit SbCl <sub>5</sub> , 1.65 g .....	8.4	5.7	2.7
mit SbCl <sub>5</sub> , 1.65 g, im Licht.....	59.8	48.7	11.1
mit Jod, 1 g .....	24.9	18.0	6.9

Im Sonnenlicht wirkt die Erhöhung der SbCl<sub>5</sub>-Menge, die dann als Niederschlag ausfällt, sehr wenig auf das Verhältnis von Mono- zu Dichloriden ein:

	umgesetzt	in Mono-	in Dichloride
	g	g	g
SbCl <sub>5</sub> , 1.65 g .....	59.8	48.7	11.1 (5:1)
SbCl <sub>5</sub> , 8.2 g .....	48.7	37.7	10.5 (4:1)

*n*-Heptan (über Na getrocknet).

SbCl<sub>5</sub> löst sich zuerst mit heller Farbe auf, beim Einleiten von Chlor siedet die Flüssigkeit nach einiger Zeit auf, sie wird braun, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus. In der Flüssigkeit sind

nur Spuren von  $\text{SbCl}_5$  vorhanden. Der ausgefällte Niederschlag ist in Aceton mit dunkelvioletter Farbe löslich.

254 g Heptan, 2 Stdn. trocken bei  $70^\circ$  chloriert.

Bad-Temp.	Sdp.	Stoff	g
$140^\circ$	$97-98^\circ$	n-Heptan	52
$140^\circ$	$97-98^\circ/115$ mm	$\alpha$ -Chlor-heptan	138.7
$180^\circ$	$135-140^\circ/115$ mm	Dichloride	58.2
	Rest	Dichloride, z. T. verkohlt	21.0

250 g, 2 Stdn.,  $70^\circ$ .

	umgesetzt g	in Mono-, g	in Dichloride g
ohne Katalysator, trocken . . . . .	150.1	103.2	46.9
ohne Katalysator, trocken, im Licht.	167.0	102.0	65.0
ohne Katalysator, feucht . . . . .	162.5	124.0	38.5
$\text{SbCl}_5$ , 3 g . . . . .	10.4	4.6	5.8
$\text{SbCl}_5$ , 3 g . . . . .	6.7	3.4	3.3
$\text{SbCl}_5$ , 0.3 g, im Licht . . . . .	171.0	102.0	69.0
Jod, 1 g . . . . .	32.7	21.4	11.3

Aus dem Versuch bei Gegenwart von  $\text{SbCl}_5$  im Sonnenlicht kann man schließen, daß Sonnenlicht in diesem Falle fördernd auf die Bildung von Chlorprodukten einwirkt. Obwohl durch Ausfällung des  $\text{SbCl}_5$ -Niederschlages die Chlor-Aufnahme sehr träge vor sich geht, also eine Art von Vergiftung des Reaktionsproduktes eintritt, wird bei Gegenwart von Sonne so viel Heptan wie bei trockner Chlorierung umgesetzt.

Cyclohexan (über Na getrocknet).

$\text{SbCl}_5$  löst sich in Cyclohexan mit gelber Farbe auf und fällt bei der Chlorierung nicht aus. Es ist als Chlor-Überträger sehr wirksam und erleichtert die Bildung von Di- und Trichloriden.

250 g Cyclohexan, 2 Stdn. bei  $80^\circ$  chloriert.

Bad-Temp.	Sdp.	Stoff	g
$120^\circ$	$82^\circ$	Cyclohexan	167.7
$60^\circ$	$45-50^\circ/115$ mm	Cyclohexan	23.9
$170-180^\circ$	$126-130^\circ/130$ mm	Dichlor-cyclohexan	75
	$188-190^\circ/760$ mm		
	Rest	Trichlor-cyclohexane	13.8

	umgesetzt g	in Mono- g	Di- chlor-cyclohexane g	Tri- g
ohne Katalysator, trocken . . . . .	73.2	68	5.2	—
ohne Katalysator, trocken, im Licht.	75.5	68.7	6.8	—
ohne Katalysator, feucht . . . . .	135.0	116.7	18.3	—
$\text{SbCl}_5$ , 0.8 g . . . . .	61.1	5	48.4	7.7
$\text{SbCl}_5$ , 3 g . . . . .	47.4	—	41.2	6.2
Jod, 1 g . . . . .	31.6	24.8	6.8	—

Bei Gegenwart von  $\text{SbCl}_5$  erfolgt die Chlorierung des entstandenen Monochlorprodukts um vieles schneller als die des Cyclohexans selbst, so daß Vergrößerung der  $\text{SbCl}_5$ -Menge nur die Menge der Di- bzw. Trichloride erhöht.

## Benzine.

250 g, 2 Stdn. in der Siedehitze.

	Mono- und Dichloride	
	g	g
Petroläther (Sdp. 30—50°)		
ohne Katalysator .....	38.6	8.7
mit $\text{SbCl}_5$ , 1.63 g, im Licht .....	38.8	7.5
Benzin (Sdp. 50—60°)		
ohne Katalysator .....	69.1	8.1
mit $\text{SbCl}_5$ , 1.63 g .....	27.0	28.0
mit $\text{SbCl}_5$ , 1.63 g .....	27.1	27.0
Benzin (Sdp. 60—70°)		
ohne Katalysator .....	81.8	11.6
mit $\text{SbCl}_5$ , 1.63 g, im Licht .....	25.6	29.3

Bei Petroläther und Benzinen, die aus Gemischen von Pentan und Hexan in verschiedener Zusammensetzung bestehen, wirkt  $\text{SbCl}_5$  nicht als Katalysator, und es wird nicht mehr Kohlenwasserstoff als ohne Katalysator in Monochlorprodukte übergeführt.

#### 149. F. Krollpfeiffer und A. Müller: Über Anhydrobasen aus Phenacyl-pyridiniumhalogeniden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 12. April 1933.)

Die in Heft 4 dieser Berichte erschienene Arbeit von Fritz Kröhnke<sup>1)</sup> „Über einen Abbau von Methyl- und Methylen-ketonen zu Säuren“ veranlaßt uns schon heute zur Veröffentlichung von Beobachtungen, zu denen uns Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit von *o*-[ $\alpha$ -Halogen-acyl]-thiophenoläthern führten. Wie der eine von uns mit K. Schneider<sup>2)</sup> gezeigt hat, geht der *o*-[ $\omega$ -Brom-aceto]-*p*-thiokresol-methyläther bereits bei der Destillation mit Wasserdampf unter Abspaltung von Brommethyl in 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen über. Ja selbst bei Zimmer-Temperatur scheint bei längerem Aufbewahren Abspaltung von Brommethyl einzutreten. Dem Zerfall wird wohl die Bildung eines labilen cyclischen Sulfoniumbromids vorausgehen. Zur Entscheidung der Frage, ob Halogenalkyl aufnehmende Substanzen, wie Pyridin, *o*-[ $\alpha$ -Halogen-acyl]-thiophenoläther unter mildesten Bedingungen in 3-Oxy-thionaphthene überführen, oder ob es unter diesen Umständen lediglich zur Bildung von Phenacyl-pyridiniumhalogeniden kommt, ließen wir diese Substanzen in ätherischer Lösung bei Zimmer-Temperatur aufeinander einwirken. Hierbei wurde in den von uns bisher untersuchten Fällen fast ausschließlich das entsprechende Phenacyl-pyridiniumhalogenid gebildet. Diese ließen sich,

<sup>1)</sup> B. 66, 604 [1933].

<sup>2)</sup> B. 61, 1286 [1928].