

die beiden Dodecylene an der Isomerisierung beteiligt waren, wurde sie bei der Berechnung der Molprocente vernachlässigt.

In einem zweiten Versuch wurden aus 28 g Dodecylen 1.9 g Öl erhalten, d. s. 6.8% d. Th., und 25.1 g Säuregemisch, d. s. ber. auf umgesetztes Dodecylen 91% d. Theorie. SZ. 319.

Bei der Rektifikation von 22 g Säure wurden erhalten: 0.4 g Nonylsäure, d. s. 2% d. Th., 14 g Decylsäure und 6.67 g Undecylsäure. Dies entspricht etwa 31 Mol.-% Dodecylen-(1) und 69 Mol.-% Dodecylen-(2).

### 99. Friedrich Asinger: Über die Zusammensetzung der Halogenierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe.

Aus d. Hauptlaborat. der Ammoniakwerk Merseburg (G. m. b. H., Leuna Werke.)  
(Eingegangen am 4. Mai 1942.)

Die Bildung der verschiedenen Isomeren bei der Monochlorierung der unter Normalbedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffe, wie Propan, *n*-Butan und Isobutan bzw. *n*-Pentan und Isopentan, wurde in letzter Zeit von H. B. Haß und Mitarbeitern<sup>1)</sup> eingehend untersucht und aufgeklärt. Es treten dabei alle theoretisch möglichen Monosubstitutionsprodukte auf, die jedoch in einem ganz bestimmten, durch die Anzahl und die relative Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Wasserstoffatome gegebenen Verhältnis zueinanderstehen.

Die Verfasser konnten auf Grund ihres umfangreichen Versuchsmaterials (das Verhältnis der einzelnen isomeren Monochloride wurde durch Fraktionierung ermittelt) feststellen, daß die verschiedenen Wasserstoffatome in den gasförmigen Kohlenwasserstoffen immer im relativen Verhältnis primär:sekundär:tertiär wie 1:3.25:4.43 substituiert werden. An dieser Gesetzmäßigkeit ändern weder Katalysatoren noch ultraviolettes Licht etwas. Sie ist nur von der Reaktionstemperatur abhängig.

Über die Halogensubstitutionsprodukte der höhermolekularen, geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe vom Typus des *n*-Dodecans oder Hexadecans ist, was die Verteilung der einzelnen isomeren Monosubstitutionsprodukte anbelangt, bisher nichts bekannt geworden. Der Grund hierfür liegt in erster Linie darin, daß es praktisch unmöglich ist, eine Vielzahl von Isomeren, die sich im Siedepunkt kaum voneinander unterscheiden, durch Destillation zu trennen. Andererseits waren, soweit es versucht wurde, einen Einblick in die Verteilung der Isomeren auf chemisch-präparativem Wege zu gewinnen, die dabei angewandten Verfahren nicht geeignet.

#### I. Literaturangaben über den qualitativen Nachweis von isomeren Monochloriden.

Bei der Untersuchung der Chlorierungsprodukte von *n*-Octan kam Schorlemmer zu dem Ergebnis, daß dabei nur das endständige Chlorid gebildet wird<sup>2)</sup>.

Der Grund, daß Schorlemmer ein sekundäres Chlorid nicht auffinden konnte, liegt darin, daß bei der Überführung des Chloridgemisches in die Acetate mit Hilfe von wasserfreiem Natriumacetat in Eisessiglösung die sekundären Chloride praktisch quanti-

<sup>1)</sup> H. B. Haß, E. T. McBee u. P. 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]; vergl. F. Asinger u. F. Ebeneder, B. **75**, 347 [1942].

<sup>2)</sup> A. **152**, 152 [1869].

tativ in Olefine umgewandelt wurden, während nur das primäre, endständige Chlorid sehr glatt in das Acetat überging.

Später beschreibt Schorlemmer die Chlorierung von *n*-Hexan und *n*-Heptan, bei welcher er, ebenfalls auf chemischem Wege, bereits zwei Isomere feststellen konnte<sup>3)</sup>.

Durch Überführung der Chloride in Alkohole über die Acetate und ihre Oxydation gelang es ihm, aus Hexan Methyl-butyl-keton und Capronsäure, aus Heptan Methyl-pentyl-keton und Önanthsäure zu isolieren.

In einer weiteren Mitteilung hält es Schorlemmer jedoch für möglich, daß bei der Chlorierung von *n*-Heptan vier isomere Chloride entstehen können, und er nimmt an, daß die Bildung von 2 derselben (3- und 4-Chlor-heptan) bisher deswegen noch nicht nachgewiesen werden konnte, weil bei der Behandlung mit Natriumacetat aus diesen quantitativ Olefine entstehen<sup>4)</sup>. Schorlemmer gelang es nicht, die beiden isomeren Heptanmonochloride nachzuweisen, so daß er schließlich zu dem Ergebnis kam, daß bei der Einwirkung von Chlor auf ein normales Paraffin sich nicht alle theoretisch möglichen Isomeren bilden, sondern daß neben dem primären Chlorid nur noch das sekundäre mit der charakteristischen Gruppe  $-\text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$  entsteht<sup>5)</sup>.

Michael, welcher längere Zeit später die Arbeiten Schorlemmers wieder aufnahm, stellte mit Hilfe seiner Semicarbazidmethode fest, daß bei der Chlorierung von *n*-Hexan 3 isomere Chloride entstehen und widerlegte damit die Annahme Schorlemmers<sup>6)</sup>.

Schulz<sup>7)</sup> charakterisierte ein von ihm im Steinkohlenteer aufgefundenes *n*-Decan vom Siedepunkt 170—171° dadurch, daß er es durch Chlorierung, Umsetzen des Chlorides mit Natriumacetat und Überführung des Acetats in den Alkohol schließlich in Caprinsäure umwandeln konnte. Da dabei Ausbeuten nicht angegeben wurden, könnte man der Meinung sein, daß bei der Chlorierung weitgehend primäres Decylchlorid entstanden war.

In letzter Zeit berichtete Wertyporoch<sup>8)</sup>, daß er bei der Chlorierung von *n*-Heptan nur  $\alpha$ -Chlor-heptan, bei der Chlorierung von *n*-Hexan jedoch 1- und 2-Chlor-hexan erhielt. Der Autor charakterisierte seine Produkte nur durch den Siedepunkt.

Die Chlorierung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe von unbestimmter Zusammensetzung, die hauptsächlich aus Erdölen gewonnen wurden, wurde von Mabery untersucht, ohne daß aber irgendwelche Angaben über die Zahl und die prozentuale Zusammensetzung der einzelnen Substitutionsprodukte gemacht wurden<sup>9)</sup>.

Bei den Angaben Schorlemmers fällt auf, daß er das 2-Chlor-heptan nachweisen konnte, während das 3- bzw. 4-Chlor-heptan sich nach seiner Arbeitsweise einem Nachweis entzog. Dies dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß nach den bisherigen Vorstellungen<sup>10)</sup> das 3- bzw. 4-Chlor-heptan mit Natriumacetat leichter in ein Heptylen überzuführen ist als das 2-Chlor-heptan, wodurch bei diesem eine Reaktion mit Natriumacetat in der gewünschten Richtung, wenn auch nicht quantitativ, so doch immerhin stattfinden kann.

## II. Literaturangaben über den quantitativen Nachweis von isomeren Monochloriden.

Quantitative Angaben über die prozentuale Verteilung der einzelnen Isomeren wurden zuerst von Schorlemmer bei der Chlorierung von Hexan gemacht, bei welcher 1-Chlor-hexan und 2-Chlor-hexan im Verhältnis 1:6 entstehen sollen<sup>11)</sup>.

<sup>3)</sup> A. **161**, 263 [1871].

<sup>4)</sup> A. **177**, 311 [1875].

<sup>5)</sup> A. **217**, 152 [1882].

<sup>6)</sup> B. **39**, 2154 [1906].

<sup>7)</sup> B. **42**, 3610 [1909].

<sup>8)</sup> B. **66**, 732 [1933].

<sup>9)</sup> Amer. chem. Journ. **19**, 419, 243 [1897]; **28**, 165 [1902].

<sup>10)</sup> Vergl. F. Asinger, B. **75**, 656, 660, 664 [1942].

<sup>11)</sup> A. **161**, 265, 272, 275 [1872].

Michael und Turner hingegen teilen mit, daß bei der Chlorierung von kochendem Hexan am Tageslicht 10% 1-Chlor-hexan und ein Gemisch von 2- und 3-Chlor-hexan entsteht, bei welchem das 2-Chlor-hexan überwiegt<sup>12)</sup>. Dies entspricht dem von Michael aufgestellten Verteilungsprinzip nach den relativen Polaritäten der einzelnen Kohlenstoffatome, nach welchen die Substitution z. B. beim *n*-Hexan in der Reihenfolge 2, 3, 1 begünstigt verlaufen soll<sup>13)</sup>.

In neuester Zeit wurde von H. Scheller berichtet, daß bei der Chlorierung von Triakontan ( $C_{30}H_{62}$ ) etwa 23% des Chlors in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung gingen<sup>14)</sup>. Der Nachweis wurde so erbracht, daß durch einfaches Erhitzen des chlorierten Triakontans Chlorwasserstoff abgespalten wurde, worauf das so erhaltene Olefingemisch ozonisiert wurde.

Nach dem Verkochen des Ozonides mit Wasser und Nachoxydation mit Wasserstoffperoxyd wurde im wäßrigen Anteil die Ameisensäure bestimmt. Neben der Ameisensäure konnten aber Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure nicht nachgewiesen werden.

Das Fehlen der Essigsäure zeigt an, daß die der Ameisensäure entsprechende Menge Chlor  $\alpha$ -ständig substituiert sein mußte.

Die Auffindung von Säuren über die Valeriansäure hinaus beweist aber, daß am Kohlenstoffatom 6 usw. wieder Substitution stattfand.

Da es schon aus rein statistischen Gründen unwahrscheinlich ist, daß bei Anwesenheit von 28 Methylengruppen (sekundäre Wasserstoffatome werden außerdem noch leichter substituiert als primäre) 23% des Chlors am Molekülende gebunden sind und die Kohlenstoffatome 2, 3, 4 nicht substituiert werden, dürfte wohl die Annahme nahe liegen, daß die bei der Ozonidsplaltung entstandenen niedrigmolekularen Aldehyde durch die Behandlung mit Wasserstoffperoxyd zerstört und teilweise zu Ameisensäure abgebaut wurden, wodurch sich der hohe Ameisensäurewert und das Fehlen der niedermolekularen wasserlöslichen Säuren erklären dürfte<sup>15)</sup>.

### Chlorsubstitution bei Dodecan und Hexadecan.

Aus dem kurzen, nur die wichtigsten Zitate betreffenden Literaturausschnitt geht hervor, daß über das Problem der Halogen-Substitution bei den höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffen noch weitgehende Unklarheit herrscht. In der vorliegenden Arbeit konnten nun die Substitutionsverhältnisse bei der direkten Chlorierung der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe am Beispiel des Dodecans und des Hexadecans aufgeklärt werden.

Es bilden sich dabei äquimolare Gemische aller theoretisch möglichen isomeren Monochloride, d. h. der Substituent verteilt sich gleichmäßig über alle Methylengruppen.

Die Substitution in der endständigen Methylgruppe ist prozentual geringer als in der Methylengruppe, also die Reaktionsfähigkeit des primär gebundenen Wasserstoffatoms herabgesetzt. Das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von primärem:sekundärem Wasserstoffatom scheint auch hier wieder 1:3.25 zu sein.

Es treten also, was die Methylengruppen anbelangt, an keiner Stelle des Moleküls irgendwelche Substitutionshemmungen noch Substitutionsbegünstigungen auf, so daß unter der Annahme der Gültigkeit der Regel von den relativen Reaktionshäufigkeiten beim *n*-Dodecan 8.5 Mol.-%, beim *n*-Hexadecan 6.2 Mol.-% endständige Chloride vorhanden sind.

<sup>12)</sup> B. **39**, 2153 [1906].

<sup>13)</sup> Vergl. B. **39**, 2138 [1906]; Journ. prakt. Chem. [2] **60**, 341 [1899].

<sup>14)</sup> B. **72**, 1917 [1939].

<sup>15)</sup> Vergl. auch Evans u. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1385 [1919]; Biochem. Ztschr. **29**, 55 [1910]; Payne u. Lemon, Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 226 [1941]; Allen u. Witzemann, Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 1922 [1941] (C. **1941** II, 3049).

Die Verteilung der restlichen Molprocente an Halogen geschieht dann gleichmäßig über sämtliche Methylengruppen. Beim *n*-Dodecan sind je 18.3 Mol.-% Chlor am Kohlenstoffatom 2, 3, 4, 5, 6<sup>16)</sup>, beim *n*-Hexadecan je 13.4 Mol.-% am Kohlenstoffatom 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 gebunden.

Zur Aufklärung der Verhältnisse wurde folgendermaßen verfahren:

1. Dodecan bzw. Hexadecan wurden nur bis zu einem 50-proz. Umsatz chloriert, um ein Überhandnehmen der Di- und Polychloridbildung zu vermeiden.
2. Durch Rektifikation im Vakuum mit Hilfe einer Raschig-Kolonne und bei hohem Rücklaufverhältnis wurde das Gemisch der Monochloride gewonnen.
3. Das Monochloridgemisch wurde mit Hilfe von Silberstearat dechloriert, um eine Isomerisierung der Doppelbindung zu vermeiden<sup>17)</sup>.
4. Das Gemisch der Olefine wurde ozonisiert und sodann das Ozonid mit Hilfe von Silberoxyd in alkalischer Suspension oxydativ zu Säuren aufgespalten<sup>18)</sup>.
5. Das komplexe Säuregemisch wurde durch Rektifikation in ein Gemisch von höchstens je zwei Säuren zerlegt und von jeder Fraktion die Säurezahl bestimmt.
6. Die einzelnen, nach der Mischungsregel errechneten Säurebruchstücke wurden nach C-Zahlen zusammengefaßt.
7. Die jeweils erhaltenen Säuremengen wurden durch das Mol.-Gew. der betr. Säure dividiert. Dabei ergab sich in für präparative Verhältnisse guter Übereinstimmung praktisch immer der gleiche Quotient.

Die Destillation des Säuregemisches kann nicht so durchgeführt werden daß einheitliche Bestandteile erhalten werden. Vielmehr finden sich bei Abnahme von 5<sup>0</sup>- oder 10<sup>0</sup>-Fraktionen immer Gemische zweier Säuren vor. Der bei der Destillation hinterbliebene Rückstand bzw. der Rest in der Kolonne wurde in Pentan gelöst und nach Abdestillieren des Pentans gewogen. Aus der Säurezahl desselben wurde der Prozentsatz an der höchstmolekularen Säure (beim Dodecan Undecansäure, beim Hexadecan Pentadecansäure) errechnet.

Da die einzelnen Säuren in etwa äquimolarem Verhältnis vorhanden waren, müssen dies auch die Olefine bzw. die Chloride gewesen sein, da bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff, wie früher nachgewiesen werden konnte, immer ein äquimolekulares Gemisch zweier Olefine entsteht, angenommen beim 2-Chlor-Substitutionsprodukt<sup>17)</sup>.

Ein ähnliches Ergebnis würde auch erzielt werden, wenn einschließlich des ersten C-Atoms nur jedes zweite Kohlenstoffatom in dem Kohlenwasserstoff durch Chlor substituiert wäre. Dies widerspricht jedoch vollkommen den bisherigen Erfahrungen bei der Substitution von *n*-Pentan und *n*-Hexan und stünde auch im völligen Gegensatz zu den statistischen Verhältnissen.

Das gleiche Bild zeigen auch die Bromierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe, wie am Beispiel des *n*-Dodecans nachgewiesen werden konnte.

<sup>16)</sup> Dabei wird nur eine Molekülhälfte betrachtet, da ja bei Substitution der Kohlenstoffatome 7, 8, 9, 10 und 11 die gleichen Isomeren entstehen. Dasselbe gilt auch für das Hexadecan.

<sup>17)</sup> Vergl. F. Asinger, B. **75**, 660 [1942] bzw. B. **75**, 664 [1942].

<sup>18)</sup> Vergl. F. Asinger, B. **75**, 656 [1942].

Bemühungen, durch Anwendung verschiedener Katalysatoren oder durch Arbeiten bei verschiedenen Temperaturen (100°, 200°, 300°) den Chlorierungsvorgang mehr nach der Richtung der Bildung von primären Chloriden, also endständig substituierten Produkten zu lenken, schlugen sämtlich fehl. Die Verteilung der Isomeren läßt sich dadurch praktisch nicht beeinflussen, da die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppen untereinander gleich bleibt und die Methylgruppen an sich auch zahlenmäßig gegenüber den Methylengruppen stark benachteiligt sind, so daß sich eine etwaige Verschiebung in der Reaktionshäufigkeit zugunsten der primären Wasserstoffatome nicht auswirken kann. Die Gleichheit in der Reaktionshäufigkeit sämtlicher Methylengruppen läßt auch Schlüsse auf andere Reaktionen mit höhermolekularen Kohlenwasserstoffen zu.

So dürfte auch die Paraffinoxydation, bei der ja bekanntlich alle theoretisch möglichen Säuren auftreten, nach ähnlichen statistischen Gesetzmäßigkeiten verlaufen.

Die einzelnen Säuren entstehen dabei in der Praxis allerdings nicht in äquimolarem Verhältnis, sondern der Anteil an Säuren mit größerer Kettenlänge ist geringer als der Theorie entspricht, während die Säuren mit mittlerer Kettenlänge bevorzugt gebildet werden (Vorlauffettsäuren). Dieser Befund kann nach G. Wietzel<sup>19)</sup>, welcher die Oxydation eines einheitlichen, geradkettigen Eikosans eingehend untersuchte, so gedeutet werden, daß der Sauerstoff bei der Oxydation entweder bevorzugt an den mehr in der Molekülmitte des Paraffin-Kohlenwasserstoffes befindlichen C-Atomen angreift, oder so, daß die bereits gebildeten höhermolekularen Fettsäuren im Verlauf der Oxydation weiter zu niedrigmolekularen Säuren abgebaut werden.

Nach den Erkenntnissen der vorliegenden Arbeit muß man wohl der letzten Annahme zuneigen und sich das Endergebnis der statistisch verlaufenden Oxydation so vorstellen, daß der höhere Prozentsatz an niedermolekularen Fettsäuren tatsächlich durch nachträgliche Weiteroxydation der höhermolekularen Säuren entstanden ist.

In ähnlicher Weise scheint auch die Dehydrierung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe vor sich zu gehen; bei der sich auch ein praktisch äquimolekulares Gemisch der einzelnen theoretisch möglichen Olefine bildet, da die Lösung der C—H-Bindung bei allen Methylengruppen den gleichen Energiebetrag, etwa 93 kcal, beansprucht und die Reaktion daher statistisch abläuft<sup>20)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### Chlorierung von *n*-Dodecan.

2400 g *n*-Dodecan, das durch Hochdruckhydrierung von reinstem *n*-Dodecylalkohol hergestellt und durch Rektifikation nochmals gereinigt worden war, wurde im Verlauf von 9 Stdn. unter Bestrahlung mit ultravioletttem Licht mit insgesamt 450 g Chlor (50 g je Stde.) begast. Das Reaktionsprodukt enthielt 8.04 % Chlor;  $d_{20}$  0.7985.

Bei der Rektifikation mit Hilfe einer Raschig-Kolonne, deren Vakuummantel auf etwa 10–15° unterhalb des jeweiligen Siedepunktes gehalten wurde, mit einem Rücklaufverhältnis von 1:10, wurden 789 g Dodecyl-

<sup>19)</sup> Fette und Seifen **46**, 24 [1939].

<sup>20)</sup> Darüber wird später noch berichtet werden.

chlorid vom Sdp.<sub>4</sub> 103—104° erhalten<sup>21)</sup>. Dieses Destillat wurde zur Entfernung geringer Mengen Olefine mit dem gleichen Vol. konz. Schwefelsäure 5 Stdn. bei 50° gerührt und nach Waschen mit Wasser bzw. verd. Sodalösung nochmals rektifiziert. Ausb. 728 g.

$C_{12}H_{23}Cl$  (204.5). Ber. Cl 17.30. Gef. Cl 16.95.

#### Dechlorierung.

700 g des Dodecylchlorid-Gemisches wurden mit 1350 g Silberstearat und 2.5 l Benzol 24 Stdn. bei 200° in einem verbleiten Autoklaven gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde nach Zugabe von etwas Tierkohle filtriert. Das Benzol wurde über eine 3-fache Widmer-Kolonne abdestilliert und der Rückstand bei 3.5 mm ohne Kolonne übergetrieben, wobei bereits der Großteil des zu erwartenden Dodecylen-Gemisches überging. Der dabei verbliebene Rückstand wurde bei normalem Druck langsam auf 340—350° erhitzt (Thermometer im Kolbeninhalt) und so lange destilliert, bis Stearinsäure im Kühlrohr zu erstarren begann. Die Destillate wurden vereinigt und nochmals scharf rektifiziert. Die Hauptfraktion des Dodecylen-Gemisches siedet unter 6.5 mm bei 81—82°. Ausb. 510 g, d. s. 89% d. Theorie. JZ. 148, Th. 151.  $d_{20}$  0.764. Der Destillationsrückstand besteht aus Stearinsäure.

#### Ozonisierung.

200 g des Dodecylen-Gemisches wurden in 400 ccm Pentan gelöst und bei —15° während 12 Stdn. ozonisiert. Das Ozonid, 263 g, wurde bei 90° in eine Suspension von 600 g Silberoxyd in 1200 ccm 10-proz. Natronlauge innerhalb von 2 Stdn. einfließen gelassen und sodann noch 5 Stdn. bei der gleichen Temperatur gerührt. Hierauf wurden bei 50° 1300 g 65-proz. Salpetersäure zugegeben und noch 2 Stdn. gerührt.

Die wasserunlöslichen Fettsäuren wurden in Pentan aufgenommen und nach bekanntem Verfahren vom Unverseifbaren getrennt. Es wurden erhalten 172 g Säuregemisch, SZ. 380. Bei einem zweiten Ansatz wurden aus 200 g Dodecylen-Gemisch auf die gleiche Weise 169 g Säuregemisch mit der SZ. 377 erhalten.

Insgesamt 342 g Säuregemisch wurden mit Hilfe einer 75 cm langen Raschig-Kolonne mit evakuiertem, versilbertem Heizmantel bei 1.6 mm sehr langsam unter Vermeidung von Stauungen rektifiziert. Rücklaufverhältnis etwa 1:10. Die Kolonne befand sich in einem elektrisch beheizten Heizmantel, dessen Temperatur immer etwa 10—15° unterhalb des jeweiligen Siedepunktes gehalten wurde.

In einem Vorversuch wurde ein künstlich hergestelltes Gemisch aus den reinen Säuren  $C_6$ — $C_{12}$  rektifiziert. Bei hohem Rücklaufverhältnis, kleiner Destillationsgeschwindigkeit und Abnahme von möglichst vielen schmalen Fraktionen erhielt man ein für präparative Verhältnisse befriedigendes Ergebnis. Aus der jeweils erhaltenen Säurezahl wurde der Gehalt an reinen Säuren nach der Mischungsregel berechnet. Von je 0.15 Mol der einzelnen Säuren, insgesamt 165.9 g, wurden erhalten:

<sup>21)</sup> Etwa 10% des Reaktionsproduktes oder 28% des Monochlorierungsproduktes waren Di- bzw. Polychloride.

Tafel 1.

C-Zahl	Einwaage g	Gefunden	Mole	C-Zahl	Einwaage g	Gefunden	Mole
C <sub>6</sub>	17.4	18.2	0.157	C <sub>10</sub>	25.8	26.18	0.152
C <sub>7</sub>	19.5	19.3	0.148	C <sub>11</sub>	27.9	27.09	0.145
C <sub>8</sub>	21.6	20.87	0.145	C <sub>12</sub>	30.0	26.5	0.133
C <sub>9</sub>	23.7	24.06	0.153				

Die letzte Säure ließ sich nicht mehr genau bestimmen, da ein Teil sich im Rückstand in der Kolonne bzw. in der Destillationsapparatur befand. Es wurde daher die Apparatur mit Pentan gespült und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Pentans mit dem Rückstand im Destillationskolben vereinigt und gewogen. Aus der Säurezahl dieses Gesamtrückstandes, die niedriger ist, als der höhermolekularen Säure entsprach, wurde der Prozentsatz an dieser errechnet.

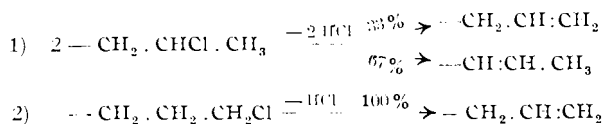
Das Ergebnis der Rektifikation des Säuregemisches, wie es bei der Ozonidsplaltung des Dodecylen-Gemisches erhalten wurde, ist aus folgender Tafel ersichtlich:

Tafel 2.

Fraktion Siedeber.	Ge- wicht in g	SZ.	Nach der Mischungsregel berechnet	Insgesamt	Ausbeute in g Mol.-Gew. $\times 100$	Mol.-%
53—60°	2.8	569	0.64 g C <sub>4</sub> + 1.95 g C <sub>5</sub>	0.64 g C <sub>4</sub>		
60—64°	10.1	541	8.9 g C <sub>5</sub> + 1.2 g C <sub>6</sub>			
64—68°	8.7	530	6.2 g C <sub>5</sub> + 2.5 g C <sub>6</sub>	25.13 g C <sub>5</sub>		
68—73°	6.7	508	2.54 g C <sub>5</sub> + 4.16 g C <sub>6</sub>			
73—76°	10.2	502	2.94 g C <sub>5</sub> + 7.26 g C <sub>6</sub>	43.65 g C <sub>6</sub>	37.6	18.1
76—80°	14.92	483	14.92 g C <sub>6</sub>			
80—83°	10.40	466	7.05 g C <sub>6</sub> + 3.37 g C <sub>7</sub>			
83—86°	8.80	462	5.25 g C <sub>6</sub> + 3.55 g C <sub>7</sub>	49.57 g C <sub>7</sub>	38.0	18.4
86—89°	5.70	443	1.31 g C <sub>6</sub> + 4.39 g C <sub>7</sub>			
89—92°	7.80	431	7.80 g C <sub>7</sub>			
92—95°	23.10	429	22.0 g C <sub>7</sub> + 1.1 g C <sub>8</sub>	53.38 g C <sub>8</sub>	37.0	17.8
95—100°	13.70	415	8.46 g C <sub>7</sub> + 5.24 g C <sub>8</sub>			
100—103°	17.50	389	17.5 g C <sub>8</sub>			
103—106°	15.60	380	11.5 g C <sub>8</sub> + 4.1 g C <sub>9</sub>			
106—107°	22.10	378	15.1 g C <sub>8</sub> + 7.0 g C <sub>9</sub>	57.52 g C <sub>9</sub>	36.4	17.6
107—108°	10.30	364	2.94 g C <sub>8</sub> + 7.36 g C <sub>9</sub>			
108—109°	18.0	354	18.0 g C <sub>9</sub>			
109—110°	21.0	341	11.3 g C <sub>9</sub> + 9.7 g C <sub>10</sub>			
110—112°	12.7	341	6.8 g C <sub>9</sub> + 5.9 g C <sub>10</sub>	69.01 g C <sub>10</sub>	40.0	19.3
112—114°	20.8	330	2.96 g C <sub>9</sub> + 17.84 g C <sub>10</sub>			
114—115°	9.4	326	9.4 g C <sub>10</sub>			
115—116°	17.2	320	13.10 g C <sub>10</sub> + 4.10 g C <sub>11</sub>			
116—118°	15.2	318	10.3 g C <sub>10</sub> + 4.90 g C <sub>11</sub>	34.43 g C <sub>11</sub>	18.50	9.0
118—120°	5.5	308	1.98 g C <sub>10</sub> + 3.52 g C <sub>11</sub>			
120—125°	6.6	304	0.79 g C <sub>10</sub> + 5.81 g C <sub>11</sub>			
125—127°	5.5	301	5.5 g C <sub>11</sub>			
Rückstand	18.0	177	10.6 g C <sub>11</sub>			

Das Vorhandensein größerer Mengen an Decylsäure erklärt sich dadurch, daß bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 2-Chlor-dodecan, Dode-

cylen-(1) und Dodecylen-(2), wie früher bereits festgestellt werden konnte, im Verhältnis 33:67 gebildet werden. Bei der Destillation kleinerer Säuremengen treten diese Unterschiede nicht mehr deutlich in Erscheinung. Undecylsäure, die letzte der zu erwartenden Säuren, wird immer in geringerer Menge erhalten als tatsächlich entstehen sollte. Das ist jedoch darauf zurückzuführen, daß bei der etwa 50 Stdn. dauernden Rektifikation etwa 5% Rückstand gebildet werden. Aus diesem wird zwar noch die der Säurezahl entsprechende Menge Undecylsäure errechnet, es sollten jedoch theoretisch statt 9 14.6 Mol.-% Undecylsäure erhalten werden, da sich die Halogenwasserstoffabspaltung folgendermaßen gestalten muß:



#### Hexadecan-Chlorierungsprodukte.

In genau gleicher Weise wurde *n*-Hexadecan chloriert und aufgearbeitet. Die Dechlorierung und Ozonisierung wurden sinngemäß wie beim Dodecylen durchgeführt. Bei der Rektifikation des Säuregemisches wurden aus 80 g erhalten:

Tafel 3.

C-Zahl	Gewicht in g Mol.-Gew. $\times 100$		Mol.-%	C-Zahl	g	Gewicht in g Mol.-Gew. $\times 100$	Mol.-%
C <sub>6</sub>	5.0	43	13.70	C <sub>11</sub>	7.60	41	13.05
C <sub>7</sub>	5.47	42	13.40	C <sub>12</sub>	8.45	42	13.40
C <sub>8</sub>	5.70	40	12.7	C <sub>13</sub>	8.77	41	13.05
C <sub>9</sub>	6.69	42	13.4	C <sub>14</sub>	10.23	45	14.30
C <sub>10</sub>	6.94	40	12.7	C <sub>15</sub>	5.20	23	7.30

Zur Berechnung der Molprocente wurden nur die Säuren von C<sub>8</sub>—C<sub>15</sub> zugrunde gelegt, da C<sub>6</sub> und C<sub>7</sub> mit C<sub>10</sub> bzw. C<sub>9</sub> identisch sein müssen.

Ein ähnliches Bild ergab auch die Untersuchung der Bromierungsprodukte von *n*-Dodecan.

### 100. Walther Dilthey, Horst Stephan und Wilhelm Oversohl: Dehydreniumsalze der Styrylxantheniumreihe (Dehydrenium, V. Mitteil. \*).

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

(Eingegangen am 23. April 1942.)

Unter Dehydreniumfarbstoffen\*) versteht man *meso*-Aryl-dibenzoxantheniumsalze (A), die durch Belichtung oder Metallchloridschmelze unter Ringschluß dehydriert (B) werden. Die Untersuchung des Reaktions-

\*) I. Mitteil.: W. Dilthey u. F. Quint, B. **69**, 1575 [1936]; II. Mitteil.: W. Dilthey, F. Quint u. J. Heinen, Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 49 [1939]; III. Mitteil.: W. Dilthey, F. Quint u. H. Stephan, Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 99 [1939]; IV. Mitteil.: W. Dilthey und H. Giebert, B. **75**, 211 [1942].