

Ist die gesamte Substanz aus der Hülse gelöst, so erhitzt man noch eine weitere Stunde unter Rückfluß und läßt dann erkalten. Man zerstört das nicht verbrauchte Lithiumaluminiumhydrid mit Essigester, setzt verd. Schwefelsäure zu und trennt die äther. Schicht ab. Die getrocknete Ätherlösung engt man auf etwa 5 ccm ein und setzt 5 ccm Methanol hinzu. Nach kurzer Zeit kristallisieren 0.9 g *XVIIb* in gelben Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester werden schwachgelbe, fluoreszierende Nadeln vom Schmp. 197–198° erhalten, deren Misch-Schmelzpunkt mit dem obigen Präparat keine Depression zeigt.

*Oxydativer Abbau von XVIIb:* In die auf 80° erwärmte Suspension von 2.2 g *XVIIb* in 100 ccm Eisessig werden unter starkem Rühren 2.5 g Chromsäure in kleinen Anteilen eingetragen. Mit fortschreitender Oxydation geht der Bodenkörper in Lösung, so daß das Reaktionsgemisch gegen Ende der Reaktion homogen ist. Der Überschuß des Oxydationsmittels wird mit Methanol zerstört. Beim Erkalten scheidet sich das *p, p'*-Dichlor-benzophenon teilweise aus. Den Rest fällt man durch Wasserzusatz. Gesamtausbeute 1.7 g (80% d. Th.). Das Filtrat wird zur Entfernung der Essigsäure i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und durch einen Kationenaustauscher (Amberlite 120) geschickt. Die nunmehr chromfreie Lösung dampft man auf etwa 30 ccm ein und perforiert 48 Stdn. mit Äther. Nach dem Abdampfen des getrockneten Ätherextraktes hinterbleiben einige mg hellbrauner Kristalle. Der Misch-Schmelzpunkt mit *Bernsteinsäure* lag bei 182–183°.

*UV-Absorptionsspektren:* Die Spektren wurden mit dem Beckman-Quarz-Spektrophotometer DU in  $4.5 \cdot 10^{-5}$  molarer *n*-Heptanlösung im Hinblick auf die Empfindlichkeit der Produkte unmittelbar nach Herstellung der Lösungen gemessen.

---

HENRY V. KEHIAIAN und COSTIN D. NENITZESCU

## ÜBER DIE ASSOZIATION DER BENZOLSULFONSÄURE IN BENZOL-LÖSUNG

Aus dem Organisch-Chemischen Forschungslaboratorium der Akademie  
der R.V.R., Bukarest

(Eingegangen am 27. Dezember 1956)

Durch ebulliometrische Messungen wird gezeigt, daß die Benzolsulfonsäure in Benzol-Lösung assoziiert ist, und zwar nicht zu Doppelmolekülen wie die Carbonsäuren, sondern zu höheren Assoziaten nach Art der Phenole und der Alkohole. Die Assoziationskonstanten in den verschiedenen Stufen sind untereinander gleich und liegen bei der Siedetemperatur des Benzols zwischen 6.9 und 7.0.

Anlaß zu dieser Arbeit war eine in unserem Laboratorium ausgeführte kinetische Untersuchung<sup>1)</sup> mit wasserfreier Benzolsulfonsäure als Katalysator. Für die Deutung der kinetischen Gleichungen erschien es notwendig, die Assoziation der Benzol-

<sup>1)</sup> C. D. NENITZESCU, S. TZITZEICA und V. IOAN, Bull. Soc. chim. France 1955, 1272.

sulfonsäure durch Molekulargewichtsbestimmungen in protonenfreien Lösungsmitteln zu kennen. Über diesen Gegenstand fanden wir in der Literatur keine Angaben.

Die ebulliometrischen Messungen wurden mit einem weiter unten beschriebenen modifizierten Differentialbulliometer nach SWIETOSLAWSKI<sup>2)</sup> ausgeführt. Die wichtigsten experimentellen Daten zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Meßergebnisse an Lösungen von Benzolsulfonsäure in Benzol

Versuchsreihe	Versuchsnummer	$m$	$\Delta T_e$	$\alpha$	$K$
1	1	0.437	0.501	$2.30 \pm 0.01$	$6.87 \pm 0.07$
2	1	0.396	0.468	$2.23 \pm 0.01$	$6.96 \pm 0.08$
1	2	0.278	0.403	$1.82 \pm 0.01$	$5.37 \pm 0.10$
2	2	0.272	0.366	$1.96 \pm 0.01$	$6.94 \pm 0.12$
1	3	0.176	0.280	$1.66 \pm 0.01$	$6.21 \pm 0.16$
2	3	0.166	0.266	$1.65 \pm 0.013$	$6.43 \pm 0.17$
3	1	0.150	0.243	$1.63 \pm 0.014$	$6.84 \pm 0.20$
3	2	0.128	0.210	$1.61 \pm 0.015$	$7.66 \pm 0.26$
3	3	0.0924	0.168	$1.45 \pm 0.018$	$7.11 \pm 0.35$

Das Verhältnis der berechneten Siedepunktserhöhung  $\Delta T_i = k \cdot m$  ( $k = 2.64$ ;  $m = \text{Mol}/1000 \text{ g Lösungsmittel}$ ) zur beobachteten Siedepunktserhöhung  $\Delta T_e$  wird mit  $\alpha$  bezeichnet. Die beobachteten hohen  $\alpha$ -Werte können nicht etwa durch Abweichungen vom Raoultschen Gesetz erklärt werden und werden als wahre mittlere Assoziationsgrade gedeutet. Die Benzolsulfonsäure ist also in Benzol-Lösung assoziiert. Der mittlere Assoziationsgrad nimmt mit der Verdünnung ab und strebt dem Werte 1 zu. Aus Abbild. 1 ist ferner ersichtlich, daß keine einfache (z. T. von einer Trimerisation begleitete) Dimerisation vorliegt wie bei den niederen Carbonsäuren, sondern höherzählige Assoziate vorkommen, wie bei Phenolen und Alkoholen.

Es schien deshalb angebracht zu prüfen, inwieweit die Assoziation der Benzolsulfonsäure nach der MECKE-KEMPTERSchen Formel<sup>3)</sup> erfolgt. In der folgenden, für die Verwertung osmotischer Messungen geeigneten Form<sup>4)</sup> dieser Gleichung:

$$\frac{\alpha(\alpha-1)}{m} = K$$

bedeuten  $\alpha$  der mittlere Assoziationsgrad,  $m$  die Molarität der Lösung (Mol/1000 g Lösungsmittel) und  $K$  eine Gleichgewichtskonstante.

Es sei kurz daran erinnert, daß die Ableitung dieser Formel auf folgenden Voraussetzungen beruht:

1. Die Substanz  $A_1$  assoziiert unter Bildung von Polymeren  $A_2, A_3, \dots, A_i$ , welche sich untereinander im Gleichgewicht befinden:



<sup>2)</sup> W. SWIETOSLAWSKI, Ebulliometry, Mém. Acad. polon. Sci. Lettres, Warschau [1936].

<sup>3)</sup> H. KEMPTER und R. MECKE, Z. physik. Chem., Abt. B 46, 287 [1940].

<sup>4)</sup> K. L. WOLF und H. HARMS, Z. physik. Chem., Abt. B 44, 359 [1939]; K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, ebenda 46, 287 [1940].

## 2. Die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen:

$$\frac{m_{A_{i+1}}}{m_{A_i} \cdot m_{A_1}} = K_{i+1} \quad i = 1, 2, \dots$$

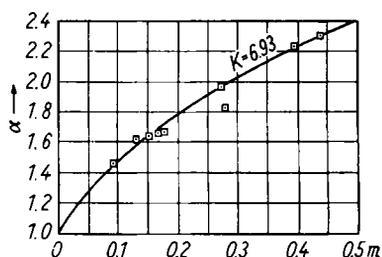
sind alle untereinander gleich:

$$K_2 = K_3 = \dots = K_i = \dots = K$$

Wird in einem bestimmten Fall die Mecke-Kemptersche Gleichung experimentell bestätigt, so bedeutet dies, daß die Neigung zur Assoziation des Polymeren  $A_i$  mit dem Monomeren  $A_1$  von dem Assoziationsgrad unabhängig ist. Mit anderen Worten; es ist kein bestimmter Assoziationsgrad begünstigt wie bei den Carbonsäuren, sondern der Vorgang der Assoziation wiederholt sich stufenweise, ohne daß sich ein Nachlassen der Assoziationsneigung bemerkbar macht.

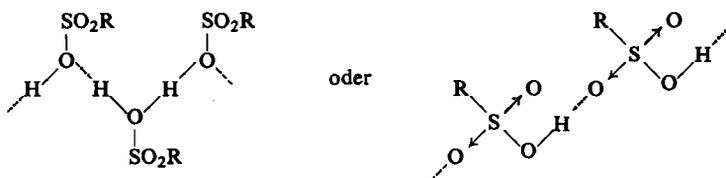
Auf Grund von Infrarotmessungen wurde die Mecke-Kemptersche Gleichung tatsächlich sehr genau beim Phenol und befriedigend bei den Alkoholen bestätigt gefunden<sup>3)</sup>.

In Tabelle 1 sind die berechneten Werte der Assoziationskonstante  $K$  für die Benzolsulfonsäure in Benzol-Lösung bei der Siedetemperatur des Benzols ( $80^\circ$ ) wiedergegeben. Daneben werden auch die Fehlergrenzen unter der Voraussetzung eines Ablesefehlers am Beckmann-Thermometer von  $\pm 0.002^\circ$  angegeben (s. die Diskussion weiter unten). In dem gemessenen Konzentrationsbereich sind die Assoziationskonstanten der verschiedenen Stufen untereinander gleich und besitzen einen gemeinsamen Wert zwischen 6.9 und 7.0 (bei  $80^\circ$ ). Die Mecke-Kemptersche Gleichung läßt sich also auch im Falle der Benzolsulfonsäure anwenden.



Abbild. 1. Der mittlere Assoziationsgrad der Benzolsulfonsäure in Abhängigkeit von der Konzentration

Aus diesem Ergebnis scheint uns der Schluß berechtigt, daß die Benzolsulfonsäure in Benzol-Lösung nach Art der Phenole und Alkohole höher assoziiert ist. In Bezug auf die Struktur der Assoziat kommt eine der folgenden Formeln in Betracht, worunter jetzt keine Entscheidung getroffen sei:



Ähnliche Messungen in anderen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen zwecks Bestimmung der Assoziationsenthalpie sind im Gange.

Herrn Prof. W. SWIETOSLAWSKI möchten wir für seine wertvollen Hinweise, den Herren Prof. W. HÜCKEL und Prof. B. EISTERT für freundliche Besprechungen unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Die Substanzen

Die Benzolsulfonsäure wurde durch Hydrolyse des Sulfochlorids dargestellt. Die mit 1½ Moll. Wasser aus  $\text{CHCl}_3$  kristallisierte Säure wurde durch Erhitzen i. Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  entwässert<sup>1)</sup> und nachher durch Molekulardestillation in einem geeigneten Apparat gereinigt. Dieser Apparat gestattete zugleich, die Säure in dünnwandige Ampullen einzuschmelzen.

Reines thiophenfreies Benzol wurde mittels einer Widmer-Kolonnen destilliert und mehrere Fraktionen aufgefangen. Diese wurden ebulliometrisch in einem Differentialebulliometer nach dem von SWIETOSLAWSKI beschriebenen standardisierten Typ<sup>2)</sup> untersucht. Für unsere ebulliometrischen Messungen benutzten wir eine Fraktion, bei welcher die Differenz zwischen den Siede- und Kondensationstemperaturen unter 0.005° lag, die also den maximalen Reinheitsgrad V<sup>2)</sup> besaß.

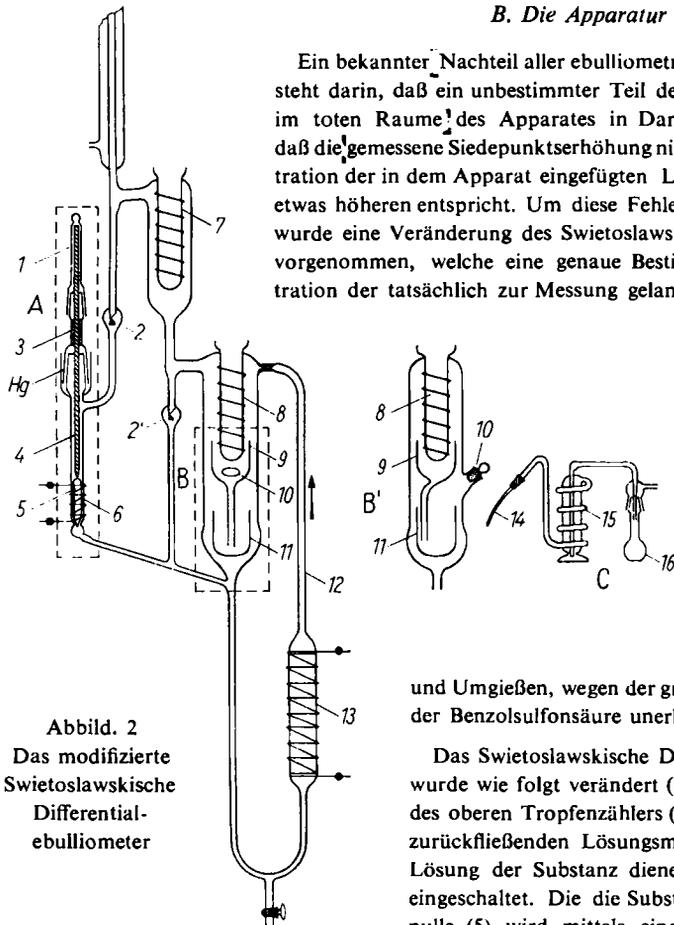
### B. Die Apparatur

Ein bekannter Nachteil aller ebulliometrischen Messungen besteht darin, daß ein unbestimmter Teil des Lösungsmittels sich im toten Raume des Apparates in Dampfform befindet, so daß die gemessene Siedepunkterhöhung nicht genau der Konzentration der in dem Apparat eingefügten Lösung, sondern einer etwas höheren entspricht. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, wurde eine Veränderung des Swietoslawskischen Ebulliometers vorgenommen, welche eine genaue Bestimmung der Konzentration der tatsächlich zur Messung gelangten Lösung gestattet.

Die angebrachte Vorrichtung erlaubte es ferner, sämtliche Handgriffe, wie Lösung der Substanz und Entnahme der Proben, bei vollkommenem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit vorzunehmen, was, ebenso wie Wägen

und Umgießen, wegen der großen Hygroskopizität der Benzolsulfonsäure unerlässlich ist.

Das Swietoslawskische Differentialebulliometer wurde wie folgt verändert (Abbild. 2): Unterhalb des oberen Tropfenzählers (2), auf dem Wege des zurückfließenden Lösungsmittels, wurde eine zur Lösung der Substanz dienende Vorrichtung (A) eingeschaltet. Die die Substanz enthaltende Ampulle (5) wird mittels einer elektrischen Wicklung (6) bis zum Schmelzen ihres Inhaltes (ungefähr auf 70°) erhitzt und, nach Abnahme des Deckels (1), mit dem durch eine KPG-Hülse (3) geführten Glasstab (4) zerschlagen.



Abbild. 2  
Das modifizierte  
Swietoslawskische  
Differential-  
ebulliometer

lung (6) bis zum Schmelzen ihres Inhaltes (ungefähr auf 70°) erhitzt und, nach Abnahme des Deckels (1), mit dem durch eine KPG-Hülse (3) geführten Glasstab (4) zerschlagen.

Eine andere, am Ebulliometer zum Zwecke leichter Entnahme von Proben angebrachte Vorrichtung (B) besteht aus einem, unter der Thermometerhülse (8) angebrachten Trichter (9) und einem Becherchen (11). Die in der Siederöhre (13) zum Sieden erwärmte und nach oben geschleuderte Lösung sammelt sich nach Bespülung der Thermometerhülse (8) in das Becherchen (11) und gelangt dann durch Überlaufen in den Stromkreis zurück. Die im Becherchen (11) zurückgehaltene und ständig erneuerte Lösung besitzt, wie leicht zu ersehen, die der in (8) abgelesenen Siedetemperatur genau entsprechende Konzentration. Aus dem Becherchen (11) werden Proben mit Hilfe einer Pipette (C) entnommen und zur titrimetrischen Bestimmung der Konzentration verwendet. Die Pipette (C) besteht aus einer mit Schliff versehenen Spitze (14), einer Kühlschlange (15) und einem Wägekölbchen (16). Die Pipette wird in die Ebulliometeröhre durch den seitlichen, mit Schliff versehenen Tubus (10) (s. Seitenansicht B') eingeführt. Zum guten Funktionieren des Apparates ist das Anbringen von zwei Tropfenzählern (2 und 2'), ferner zur Vermeidung eines Siedeverzugs die Aktivierung der elektrisch geheizten Siederöhre (13) mit Glaspulver, nach Swietoslawski, unerlässlich. Es ist ebenfalls notwendig, die Behälter der beiden Beckmann-Thermometer mit dünnen Eisenröhren und den herausragenden Quecksilberfäden mit Glasmänteln zu versehen; durch letztere wurde Wasser von konstanter Temperatur geleitet.

Der Apparat wurde mit wäßrigen Zuckerlösungen geprüft. Die erhaltenen Resultate zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Meßergebnisse an Zuckerlösungen

$m$	0.447	0.417	0.361	0.331	0.311	0.254	0.195	0.153
$\Delta T$	0.220	0.211	0.178	0.170	0.160	0.131	0.097	0.075
$k = \frac{\Delta T}{m}$	0.492	0.506	0.512	0.513	0.514	0.516	0.498	0.490

### C. Arbeitsweise

Nach der Beschickung der gut getrockneten Apparatur mit der die Substanz enthaltenden Ampulle und mit ungefähr 75 ccm Benzol werden zwecks Entfernung der letzten Feuchtigkeitsspuren 5–6 ccm Benzol durch den vom Wasser entleerten Kühler überdestilliert. Darauf wird das Sieden bis zur Stabilisierung der Siedetemperatur fortgesetzt, was etwa 2 Stdn. dauert. Man bringt nun die Säure in der Ampulle zum Schmelzen und sticht die beiden Enden der Ampulle durch. Nach etwa 30 Min. stellt sich das Gleichgewicht wieder ein. Man wechselt mehrere Male die Thermometer untereinander, bis der Mittelwert der Lesungen praktisch konstant bleibt. Sodann unterbricht man das Erhitzen für einige Sek. und entnimmt eine Probe. Man gießt nun ein gleiches Volumen Benzol durch den Kühler hinzu und wiederholt die Bestimmungen bei mehreren immer kleiner werdenden Konzentrationen. Nach jedem Benzolzusatz werden 2–3 ccm Benzol aus dem Apparat herausdestilliert.

Mit Benzolsulfonsäure wurden drei Reihen von Bestimmungen ausgeführt; jede Reihe entspricht einer Ampulle und besteht aus drei Bestimmungen, die durch Verdünnung der ursprünglichen Lösung erhalten wurden.

Wie schon erwähnt, wurden bei der Berechnung der Fehlergrenzen der  $\alpha$ - und  $K$ -Werte nur die Ablesefehler am Beckmann-Thermometer berücksichtigt; diese wurden auf  $\pm 0.002^\circ$  geschätzt. Je verdünnter die Lösung, also je kleiner  $\Delta T$  und  $\alpha$ , desto unsicherer werden die  $K$ -Werte. (Bei einer 0.5  $m$  Lösung beträgt der Fehler etwa  $\pm 1\%$ , bei einer 0.1  $m$  Lösung aber schon 5%).

Wenn man also nur diese Fehlerquelle berücksichtigt, so sind die Bestimmungen Nr. 1–1, 2–1, 2–2, 3–1 und 3–3 völlig übereinstimmend, die Werte  $K = 6.92$ – $6.94$  sind in allen entsprechenden Intervallen enthalten. Die Bestimmung Nr. 1–2 ist sicherlich fehlerhaft.

Die etwas zu kleinen  $K$ -Werte bei den Bestimmungen Nr. 1—3 und 2—3 haben vermutlich ihre Ursache in der Anwesenheit von Feuchtigkeit, da sie 24 bzw. 17 Stdn. nach dem Zerschneiden der Ampullen ausgeführt wurden. (Führt man in den Apparat absichtlich kleine Mengen Wasser ein, so sinkt die Konstante  $K$  unter den normalen Wert.)

WILHELM SANDERMANN, HANS STOCKMANN und REINHARD CASTEN  
ÜBER DIE PYROLYSE DES PENTACHLORPHENOLS

Aus der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft,  
Institut für Holz- und Zellstoffchemie, Reinbek, Bez. Hamburg  
(Eingegangen am 6. Februar 1957)

Pentachlorphenol liefert durch Pyrolyse bei 300° Perchlorbenzol und eine Verbindung  $C_{12}O_2Cl_8$ , deren Eigenschaften am besten mit der Struktur eines Oktachlor-diphenylendioxyds im Einklang stehen. Im Gegensatz zum Pentachlorphenol kommt dem Perchlorbenzol und Oktachlor-diphenylendioxyd keine holzschützende Wirkung zu.

Beim Destillieren von Pentachlorphenolkalium oder bei längerem Kochen von Pentachlorphenol erhielten V. MERZ und W. WEITH<sup>1)</sup> eine in den meisten Lösungsmitteln kaum lösliche, wenig reaktionsfähige Verbindung  $(C_6OCl_4)_x$  vom Schmp. 320°, die sie Perchlorphenylenoxyd nannten. Dieselbe Verbindung entstand auch durch Behandeln von Pentachloranisol mit rauchender Schwefelsäure<sup>2)</sup> sowie beim Erhitzen von Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3)<sup>3)</sup> und einiger Heptachlor-cyclohexenone<sup>3, 4, 5)</sup>.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Holzschutzmittel Pentachlorphenol untersuchten wir auch dessen Pyrolyse bei 300°. Dabei bildete sich zunächst etwas Wasser und anschließend Chlorwasserstoff. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffabspaltung war Pentachlorphenol restlos in neutrale Stoffe umgewandelt. Durch Destillation des Pyrolysats und Zerlegung des Destillats mit Benzol wurden zwei Stoffe erhalten. Der eine, mit einem Schmp. von 229—230°, wurde als Perchlorbenzol,  $C_6Cl_6$ , identifiziert. Bei dem in Benzol nur sehr wenig löslichen Stoff handelte es sich um das in der Literatur beschriebene „Perchlorphenylenoxyd“ der Formel  $(C_6OCl_4)_x$ . Die Analysenwerte stimmen mit dieser Summenformel überein. Wegen des hohen Schmelzpunktes, 328—331°, und der ungewöhnlichen Schwerlöslichkeit der Verbindung ließ sich das Molekulargewicht nicht nach den üblichen Methoden bestimmen. Die Destillierbarkeit bei normalem Druck spricht aber für kein hohes Molekulargewicht sondern für eine  $C_6$ - oder  $C_{12}$ -Verbindung. Ihre nahezu völlige Reaktionsträgheit sowie das Verhalten gegen einige Reagenzien machen es deutlich, daß

1) Ber. dtsh. chem. Ges. 5, 460 [1872].

2) L. HUGOUNENQ, Ann. Chim. Physique [6] 20, 546 [1890].

3) TH. ZINCKE und C. SCHAUM, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 550 [1894].

4) H. BILTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 4009 [1904].

5) TH. ZINCKE und W. BROEG, Liebigs Ann. Chem. 363, 237 [1908].