

Hermann Höver

Chlorolyse verzweigter Kohlenwasserstoffe

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven, Siegkreis

(Eingegangen am 22. Juni 1966)

Die photolytische und thermische Chlorolyse von Tetrachlor-neopentan und Isooctan führt zu einer Serie von C₄-, C₃-, C₂- und C₁-Fragmenten. Physikalische und chemische Eigenschaften der bisher nicht beschriebenen chlorierten Kohlenwasserstoffe 1.3.3-Trichlor-2-dichlormethyl-propen-(1) (7), 1.1.3.3-Tetrachlor-2-dichlormethyl-propen-(1) (3), 1.1.3.3-Tetrachlor-2.2-bis-dichlormethyl-propan (8) und 3.3-Dichlor-2-dichlormethyl-acrolein (13) werden angegeben. Ein zur Bildung der Bruchstücke führender Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

C—C-Bindungen lassen sich sowohl rein thermisch als auch photolytisch chlorierend spalten. Sie werden um so instabiler, je mehr das Kohlenstoffgerüst mit Chloratomen beladen wird. Über den schrittweisen Verlauf solcher Fragmentierungen und die sie begleitenden Umlagerungen ist wenig bekannt. Ältere Untersuchungen, die eine Reihe wertvoller chlorierter Kohlenwasserstoffe lieferten¹⁾, befaßten sich vor allem mit der technischen Durchführung der Chlorolyse. Hochchloriertes Propan zerfällt bei 460—480° im Chlorstrom in CCl₄ (45%), Tetrachloräthylen (47%) und Hexachloräthan (7%)²⁾. Aus Polychlorbutanen erhält man in 75-proz. Ausbeute Hexachlorbutadien, daneben entstehen CCl₄, Tetrachloräthylen, Hexachloräthan und Hexachlorbenzol³⁾. Polychlor-n-pentan, -isopentan und -cyclopentan sowie die entsprechenden Hexane liefern in etwa 75-proz. Ausbeute Hexachlorcyclopentadien. Chloriertes Neopentan zerfällt unter diesen Bedingungen jedoch in CCl₄ und Tetrachloräthylen⁴⁾. Kürzlich beschrieben *Aubrey* und *van Wazer* die Chlorolyse perchlorierter Kohlenwasserstoffe in geschlossenen Systemen⁵⁾. Die bei diesen Reaktionen isolierten Abbauprodukte bestehen aus C₁- und C₂-Fragmenten sowie aus dem erst bei hohen Temperaturen, vermutlich aus Dichloracetylen, entstehenden Hexachlorbenzol. Um tiefer in den Ablauf der Chlorolyse einzudringen, ist es jedoch notwendig, eine möglichst vollständige Serie der Bruchstücke sowie den Ausgangspunkt der Zerfallsreihe, d. h. die Verbindung mit dem ursprünglichen Kohlenstoffgerüst und maximalem Chlorgehalt, zu kennen. Unter diesem Gesichtspunkt wurde die Chlorolyse von Tetrachlor-neopentan (1) und Isooctan untersucht.

Tetrachlor-neopentan (1)

Anstelle des bei Raumtemperatur gasförmigen Neopentans wurde als Ausgangsverbindung das aus Pentaerythrit leicht zugängliche Tetrachlor-neopentan gewählt⁶⁾.

1) Übersicht: *E. T. McBee* und *H. E. Ungnade*, The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, Vol. III, S. 59, herausgegeben von *B. T. Brooks*, *C. E. Boord*, *S. S. Kurtz* und *L. Schmerling*, Reinhold Publishing Corp., New York 1955.

2) *E. T. McBee* und *L. W. Devaney*, Ind. Engng. Chem. **41**, 803 (1949).

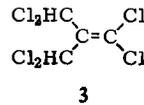
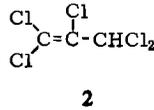
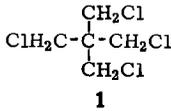
3) *E. T. McBee* und *R. E. Hatton*, Ind. Engng. Chem. **41**, 809 (1949).

4) *E. T. McBee* und *C. F. Baranauckas*, Ind. Engng. Chem. **41**, 807 (1949).

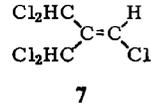
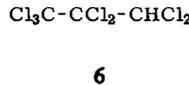
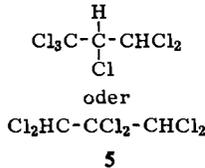
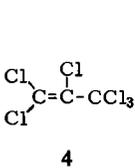
5) *N. E. Aubrey* und *J. R. van Wazer*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4380 (1964).

6) *A. Mooradian* und *J. B. Cloke*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 942 (1945).

1 wurde in einer Belichtungsapparatur bei 200° chloriert. Die flüchtigen Produkte CCl₄, CHCl₃ und Tetrachloräthylen fing man in einer Kühlfalle auf. Der gesamte Kolbeninhalt wurde fraktioniert destilliert. Gaschromatographisch bestimmten wir Reinheit und Ausbeute der einzelnen Fraktionen. Bei den Ansätzen 3 und 4 (Tab. 1) erhielt man die Hauptbestandteile 1.1.2.3.3-Pentachlor-propen-(1) (2)⁷⁾ und 1.1.3.3-Tetrachlor-2-dichlormethyl-propen-(1) (3) nach einmaliger Destillation in guten Ausbeuten.



Die übrigen Komponenten Hexachlorpropen (4)⁸⁾, 1.1.1.2.3.3- bzw. 1.1.2.2.3.3-Hexachlor-propan (5)⁹⁾, 1.1.1.2.2.3.3-Heptachlor-propan (6)¹⁰⁾ und 1.3.3-Trichlor-2-dichlormethyl-propen-(1) (7) wurden durch mehrmalige fraktionierte Destillation rein erhalten.



Tab. 1. Ausbeuten*) bei der Chlorolyse von Tetrachlor-neopentan (1) bei 200° unter Belichtung

	Ansatz 1 1 Mol Cl ₂ pro Mol 1 in 8 Stdn.	Ansatz 2 1½ Mol Cl ₂ pro Mol 1 in 12 Stdn.	Ansatz 3 2½ Mol Cl ₂ pro Mol 1 in 10 Stdn.	Ansatz 4 3 Mol Cl ₂ pro Mol 1 in 10 Stdn.
1.1.2.3.3-Pentachlor-propen-(1) (2)	—	3%	11%	32%
Hexachlorpropen (4)	2%	2%	—	—
1.1.1.2.3.3- oder 1.1.2.2.3.3-Hexachlor-propan (5)	2%	—	—	—
1.1.1.2.2.3.3-Heptachlor-propan (6)	1%	3%	4%	12%
1.3.3-Trichlor-2-dichlormethyl-propen-(1) (7)	9%	14%	6%	10%
1.1.3.3-Tetrachlor-2-dichlormethyl-propen-(1) (3)	6%	28%	50%	36%
C ₁ - und C ₂ -Fragmente Feste Rückstände	78%	51%	30%	20%

*) Die Ausbeuten beziehen sich auf das chlorierte Rohprodukt und sind gaschromatographisch ermittelte Gesamtausbeuten. Die während der Chlorierung entstandenen flüchtigen Bestandteile sind nicht berücksichtigt.

Aus den festen Rest-Rückständen ließen sich auch durch Kurzwegdestillation keine einheitlichen Produkte isolieren. Die Analyse ergab einen Chlorgehalt zwischen 7 und 8 Chloratomen pro Neopentan. Kürzere Chlorierungszeiten bei tieferen Temperaturen führten jedoch zu festen Rückständen, aus denen 1.1.3.3-Tetrachlor-2.2-

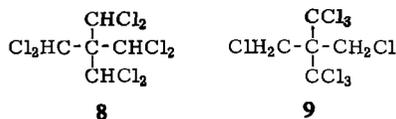
7) A. Roedig und E. Degener, Chem. Ber. **86**, 1483 (1953).

8) F. Boberg, Liebigs Ann. Chem. **679**, 115 (1964).

9) S. Levy und A. Curhod, Liebigs Ann. Chem. **252**, 335 (1889).

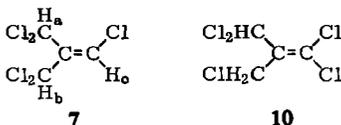
10) Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 312.

bis-dichlormethyl-propan (**8**) mit max. 20-proz. Ausbeute (bei Einwirkung von 1.5 Mol Cl_2 pro Mol **1** in 3 Stdn. bei 150°) gewonnen wurde. Eine C_5 -Verbindung mit höherem Chlorgehalt trat nicht auf.

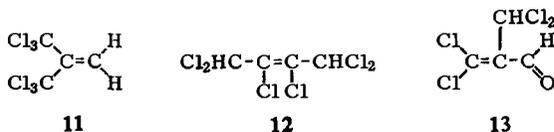


Die Strukturbestimmung der bisher nicht bekannten chlorierten Kohlenwasserstoffe **7**, **3** und **8** erfolgte auf Grund folgender analytischer Ergebnisse:

7: Massenzahl und Analyse entsprechen $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5$. Eine starke Bande bei 1630 bis 1640/cm läßt auf eine unsymmetrisch substituierte Doppelbindung schließen. Im NMR-Spektrum treten 3 Singulets im Verhältnis 1:1:1 bei 2.98, 3.17 und 3.46 τ (H_c , H_b , H_a) auf. Damit in Einklang steht **7**, nicht aber **10**.



3: Analyse und Massenzahl weisen auf $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_6$; IR: 1600/cm (s); NMR: Singulett bei 3.26 τ . Da im Massenspektrum ein starker CHCl_2 -peak auftritt und ferner Verbindungen des Typs $\text{X}_2\text{C}=\text{CH}_2$ sehr leicht polymerisieren, läßt sich **11** ausschließen. Die in der Literatur beschriebene Verbindung **12** schmilzt bei 80° (feste Form), die flüssige Form hat den Sdp.₁₀ $97-98^\circ$ ¹¹⁾.



Die Hydrolyse von **3** in konz. Schwefelsäure lieferte 3.3-Dichlor-2-dichlormethylacrolein (**13**)¹²⁾.

8: Summenformel $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_8$. Intensität des CHCl_2 -peaks im Massenspektrum: 1310 mm, CCl_3 : 24 mm; NMR: Singulett bei 3.22 τ . Hiermit steht Struktur **8** in Einklang, **9** kann ausgeschlossen werden.

Isooctan

Die Chlorolyse von vorchloriertem Isooctan unter den oben angegebenen Bedingungen lieferte nur geringe Ausbeuten an destillierbaren Produkten. Die Hauptmenge blieb als zähe, nicht kristallisierende Masse im Reaktionsgefäß zurück. Es wurde deshalb eine Methode zur kontinuierlichen thermischen Chlorolyse entwickelt. Zunächst wurde vorchloriertes Isooctan auf eine mit Raschig-Ringen gefüllte, heizbare Säule getropft. Gute Ausbeuten an destillierbaren Produkten wurden oberhalb 275°

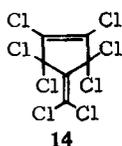
11) E. Müller und F. Hüther, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 591, 599 (1931).

12) A. Roedig und E. Degener, Chem. Ber. **86**, 1474 (1953).

erhalten. Gegen 300° entstanden bereits beträchtliche Mengen an Hexachlorbenzol. Wesentlich bessere Ergebnisse wurden durch Verwendung von mit Metallsalzen imprägniertem Aluminiumoxid als Füllmaterial erzielt. Von den Salzen NiCl₂, CuCl₂, FeCl₃, CoCl₂, TiCl₄ und AlCl₃ lieferte NiCl₂ die selektivste Fragmentierung. Die Reaktionstemperatur konnte mit dem Füllmaterial Al₂O₃/NiCl₂ auf 200° gesenkt werden. Versuchsreihen ergaben, daß Ausbeuten und Selektivität der Reaktion nicht nur von Temperatur und Füllmaterial, sondern auch von der Temperatur der Vorchlorierung sowie von der Dichte des vorchlorierten Isooctans abhängen. Günstigste Ergebnisse wurden bei einer Vorchlorierungstemperatur von 180° und einer Dichte 1.7 erzielt. Die unter optimalen Bedingungen erhaltenen Produkte zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Reaktionsprodukte und Ausbeuten bei der thermischen Chlorolyse von vorchloriertem Isooctan bei 200°

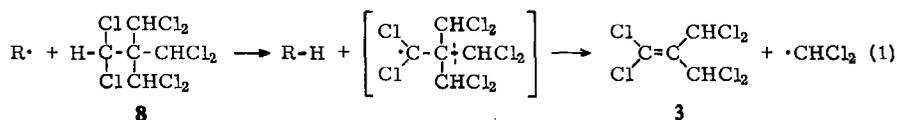
1.1.2.3.3-Pentachlor-propen-(1) (2)	1%
Hexachlorpropen (4)	5%
1.1.1.2.3.3- oder 1.1.2.2.3.3-Hexachlor-propan (5)	10%
1.1.1.2.2.3.3-Heptachlor-propan (6)	18%
1.1.3.3-Tetrachlor-2-dichlormethyl-propen-(1) (3)	25%
1.2.3.3.5.5-Hexachlor-4-dichlormethylen-cyclopenten (14)	14%
Höher chlorierte Produkte	14%
Destillationsverluste	12%



Die Ausbeuten beziehen sich auf das am Ende der Säule aufgefangene, von CCl₄ befreite Rohprodukt. Die hieraus kristallin ausfallende Verbindung wurde als **14** identifiziert¹³⁾. Es gelang nicht, wie im Falle von **1**, aus den Destillationsrückständen reine, hochchlorierte Verbindungen mit dem ursprünglichen Kohlenstoffgerüst zu erhalten. Auch die Destillation des vorchlorierten Isooctans lieferte keine solchen Produkte.

Reaktionsmechanismus

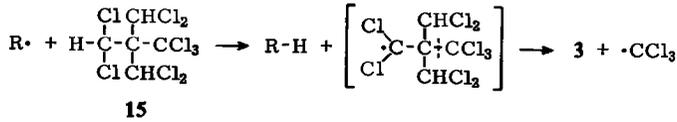
Die Chlorolyse von **1** lieferte die hochchlorierte Verbindung **8** sowie die C₄-, C₃-, C₂- und C₁-Fragmente **7**, **3**, **2**, **4**, **5**, **6**, Tetrachloräthylen und CCl₄. Da keine Verbindung mit mehr als acht Chloratomen nachgewiesen werden konnte, liegt die Annahme nahe, daß der Angriff eines Radikals auf **8** etwa im Sinne der Gleichung (1) zum Zerfall des Moleküls führt.



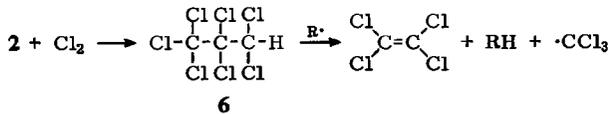
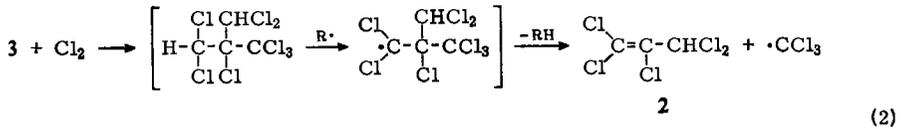
8 ist auf der Al₂O₃/NiCl₂-Säule bei 200° stabil. Das Massenspektrum zeigt kein Bruchstück der Masse 260 (**3**). Erhitzt man jedoch **8** in CCl₄ mit Benzoylperoxid im Verhältnis 2:1 mehrere Stunden unter Rückfluß, so erhält man **3** in ca. 5-proz. Ausb.

¹³⁾ H. J. Prins, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **72**, 257 (1953); H. E. Ungnade, Chem. Reviews **58**, 249 (1958).

Bei Verwendung katalyt. Mengen Benzoylperoxid konnte **3** nicht nachgewiesen werden. **3** kann sich demnach gemäß (1) bilden. Möglicherweise entsteht jedoch intermediär ein leichter zerfallendes Nonachlor-neopentan **15**. Ein Kalottenmodell von **15** ist spannungsfrei, die Chlormethylgruppen haben jedoch ihre Drehbarkeit eingebüßt.

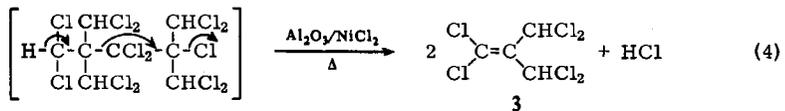
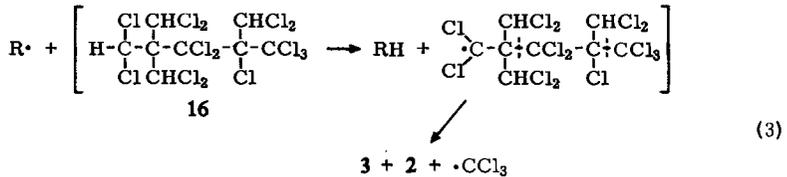


3 könnte in ähnlicher Weise weiter zerfallen (2).



Außer durch direkten Zerfall von **6** können sich Tetrachloräthylen und CCl_4 auch über Octachlorpropan bilden²⁾. Dieses konnte allerdings nicht nachgewiesen werden. **4** und **5** sind vermutlich aus **2** durch Substitution bzw. Addition von HCl entstanden.

Für die Bildung von **2**, **4**, **5**, **6** und **3** aus Isooctan läßt sich ein analoger radikalischer Mechanismus (3) formulieren, der mit der Fragmentierung der hypothetischen Verbindung **16** beginnt. Wahrscheinlicher ist jedoch der Zerfall nach dem ionischen Mechanismus (4).



Die Untersuchungen wurden durchgeführt unter Mitarbeit von Herrn *F. J. Albers*, Fräulein *I. Gerhards* und Fräulein *J. Klein*. Herrn Prof. Dr. *F. Korte* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

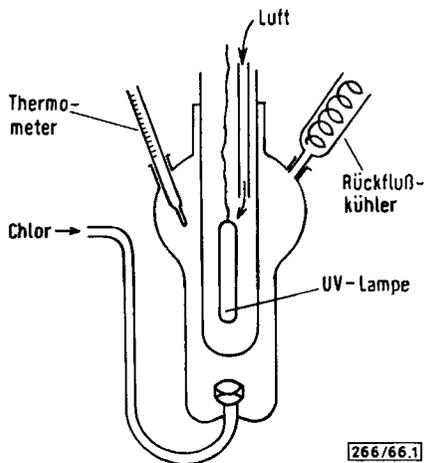
Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem F u. M Gerät, Modell 720, mit Helium als Trägergas durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurde mit der Säule LP 118, Silicone Gum Rubber (Methyl) GE SE 30 bei einem Gasdruck von ca. 3.5 atm. und einer Temperatur von 140° gearbeitet.

Die Bestimmung der Massenzahlen erfolgte massenspektrometrisch.

Die Kernresonanzspektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als innerem Standard gemessen.

Tetrachlor-neopentan (1.3-Dichlor-2.2-bis-chlormethyl-propan) (1): Zu 270 g *Pentaerythrit* und 630 g *Pyridin* in einem mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Ableitung in den Abzug versehenen Dreihalskolben wurden unter Eiskühlung und kräftigem Rühren zunächst vorsichtig 300 g *Thionylchlorid* gegeben. Nachdem alles eingetropft war, wurde der Tropftrichter gegen einen zweiten Rückflußkühler ausgetauscht und der Kolbeninhalt vorsichtig auf 60–70° erwärmt. Bei der nun eintretenden heftigen Gasentwicklung wurde das Rühren unterbrochen. Nach Abklingen wurde noch weitere 15 Min. gerührt, dann auf Eis gegossen und mit Wasser stark verdünnt. 1 fiel als grauweiße Masse aus, wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, sorgfältig über P_2O_5 getrocknet und i. Ölpumpenvak. sublimiert: 395 g (über 90%) vom Schmp. 92–93° (Lit.⁶⁾ 97°). Das Material wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Chlorolyse von 1: Die Chlorolyse wurde in der skizzierten Apparatur durchgeführt. 210 g 1 wurden durch den zentralen Schliff in den Kolben eingeführt. Der Rückflußkühler war mit einer Kühlfalle verbunden. Nachdem die Schmelze durch Einleiten von Stickstoff von Luftsauerstoff befreit war, wurde die UV-Lampe (Kühlung durch Aufblasen von Luft) einge-



Chlorolyseapparatur

schaltet. Die Apparatur wurde im Ölbad auf 200° Innentemp. gebracht und anschließend *Chlor* eingeleitet. Nach 8 bis 12 Stdn. (Tab. 1) entfernte man überschüss. Chlor durch Einleiten von Stickstoff und destillierte über eine 1 m hohe, 3 cm weite, heizbare, mit Raschig-Ringen gefüllte Säule, wobei man 10–15 Fraktionen auffing, die gaschromatographisch untersucht wurden (6 ft SE 30, 140°).

Ansatz 3 (Tab. 1): Ausb. 23.3 g **2** (95% rein) bei 60–65°/5 Torr (Badtemperatur 130°) und 72.9 g reines **3** bei 90°/5 Torr (Badtemp. 175°). Die zwischen 66 und 88° übergehende Fraktion enthielt **7**.

Um **4**, **5**, **6** und **7** der Ansätze 1–4 rein zu erhalten, wurden die angereicherten Fraktionen nochmals an einer Drehbandkolonne destilliert. Sämtliche Gemisch-Fractionen wurden gaschromatographisch integriert und hieraus die Gesamtausbeuten bestimmt.

1.1.2.3.3-Pentachlor-propen-(1) (**2**):

C_3HCl_5 (214.3) Ber. C 16.8 H 0.5 Gef. C 17.0 H 0.7

Hexachlorpropen (**4**):

C_3Cl_6 (248.7) Ber. C 14.5 Cl 85.5 Gef. C 14.3 Cl 86.0

1.1.1.2.3.3-Hexachlor-propan (**5**):

$C_3H_2Cl_6$ (250.7) Ber. C 14.3 H 0.8 Gef. C 14.2 H 0.6

1.1.1.2.2.3.3-Heptachlor-propan (**6**):

C_3HCl_7 (285.1) Ber. C 12.6 H 0.4 Gef. C 12.8 H 0.6

Die gaschromatographischen Retentionszeiten von **2**, **4**, **5** und **6** stimmten mit denen authent. Proben überein.

1.3.3-Trichlor-2-dichlormethyl-propen-(1) (**7**): n_D^{25} 1.5313.

$C_4H_3Cl_5$ (228.3) Ber. C 21.0 H 1.3

Gef. C 21.0 H 1.4 Massenzahl 226 (ber. 226)

1.1.3.3-Tetrachlor-2-dichlormethyl-propen-(1) (**3**): Schmp. 37° (aus Hexan), Sdp.₅ 90°.

$C_4H_2Cl_6$ (262.7) Ber. C 18.3 H 0.8

Gef. C 18.3 H 0.8 Massenzahl 260 (ber. 260)

1.1.3.3-Tetrachlor-2.2-bis-dichlormethyl-propan (**8**): Schmp. 166–167° (aus Hexan).

$C_5H_4Cl_8$ (347.6) Ber. C 17.3 H 1.2 Cl 81.5

Gef. C 17.4 H 1.3 Cl 81.3 Massenzahl 344 (ber. 344)

Mol.-Gew. 352 (ebullioskop. in Benzol)

3.3-Dichlor-2-dichlormethyl-acrolein (**13**): 130 g **3** wurden mit 100 ccm konz. Schwefelsäure bei 30° 9 Stdn. intensiv gerührt. Anschließend wurde das Gemisch gekühlt, auf einer Glasfritte vom kristallinen, nicht umgesetzten Ausgangsmaterial abgetrennt, das Filtrat langsam unter Rühren auf Eis gegossen, das unveränderte **3** (90 g) in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und nach Trocknen durch Destillation gereinigt. Das Filtrat wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers gab die fraktionierte Destillation 19 g Aldehyd vom Sdp.₁₁ 88–89°. Die gaschromatographische Analyse ergab einen Gehalt von 4–5% **3**.

6 g Aldehyd wurden in 5 ccm Benzol mit 10 ccm technischer $NaHSO_3$ -Lösung (25% SO_2) geschüttelt. Nach 4 Stdn. wurden die Kristalle abgesaugt, mit $NaHSO_3$ -Lösung und anschließend mit kaltem Benzol gewaschen. Die Hydrogensulfiterbindung, Schmp. 81°, wurde in 15 ccm 20-proz. Schwefelsäure bei 60° bis zur völligen Zersetzung gerührt, das Öl in Äther aufgenommen, mit $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die nach Abdampfen des Äthers übergehende erste Fraktion (2 g) war gaschromatographisch rein. Der Rest enthielt noch immer 3–4% **3**. Ausb., bez. auf umgesetztes **3**, 60% **13**, Sdp.₁₁ 89°, n_D^{25} 1.5509.

IR (Kapillare): 1570 (C=C), 1670 und 1695/cm (CO).

NMR: 2 Singulets im Verhältnis 1:1 bei 2.0 und 3.08 τ .

$C_4H_2Cl_4O$ (207.8) Ber. C 23.1 H 0.96 Cl 68.3

Gef. C 23.3 H 1.1 Cl 68.6 Massenzahl 205/207 (ber. 206)

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 196—197° (Methyläthylketon).

$C_{10}H_6Cl_4N_4O_4$ (622.3) Ber. C 30.9 H 1.6 Cl 36.6 N 14.4

Gef. C 31.4 H 1.8 Cl 36.5 N 14.1

Darstellung des $Al_2O_3/NiCl_2$ -Katalysators: 190 g Al_2O_3 (Katalysatorträger Nr. 1538, 4 mm, Kali-Chemie AG Hannover, Zentrallabor) wurden in einer Lösung von 40.3 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ in 84 ccm Wasser aufgeschlämmt und 1—2 Stdn. unter gelegentlichem Umrühren stehengelassen. Dann wurde filtriert, über Nacht bei 150° und anschließend 2 Stdn. bei 400° getrocknet und das trockene Füllmaterial im Exsikkator aufbewahrt.

Thermische Chlorolyse von Isooctan: Isooctan wurde bei 0° mit Chlor gesättigt und anschließend bei 180° bis zur Dichte 1.7 chloriert. 100 g des auf diese Weise vorchlorierten Isooctans wurden mit 2 Tln. CCl_4 verdünnt und auf eine mit 100 g $Al_2O_3/NiCl_2$ gefüllte, ca. 3 cm weite und 28 cm hohe, auf 200° geheizte Säule getropft (etwa 25—35 Tropfen pro Min.). Nach Spülen mit Stickstoff wurde von oben nach unten ein schwacher Chlorstrom geleitet (12 g pro Sde.). Die Temperatur wurde mittels eines von oben in das Zentrum der Säule eingeführten Thermometers gemessen. Am unteren Ende der Säule befand sich ein Auffangkolben, dessen seitlicher Ansatz mit einem Rückflußkühler verbunden wurde. Nach Beendigung wurde mit CCl_4 gewaschen, das in der Vorlage aufgefangene Rohprodukt mit der Waschflüssigkeit vereinigt und nach Entfernen von CCl_4 über Nacht stehengelassen. Hierbei kristallisierte fast reines 14 aus. Das Filtrat destillierte man über die oben beschriebene Kolonne. Die Fraktionen wurden gaschromatographisch untersucht und integriert (Tab. 2).

Tab. 3. Produktverteilung bei der Destillation des aus Isooctan erhaltenen Rohprodukts (140 g) (Tab. 2)

Fraktionen	Gesamt- mengen	Kompo- nenten
1—8	26.9 g	0.8 g 2
53—77°/5 Torr		7.1 g 4
		8.5 g 5
		2.4 g 6
		8.1 g 3
9, 10, 11	15.3 g	2.0 g 5
70—73°/1 Torr		4.1 g 6
		9.2 g 3
12, 13, 14	19.4 g	3.6 g 5
83—87°/0.2 Torr		7.7 g 6
		8.1 g 3
15—20	20.5 g	0.6 g 5
87—110°/0.2 Torr		10.8 g 6
		9.2 g 3
	20.0 g	14