

Über das Auftreten von Dichlorketocarbonen bei der radikalisch induzierten Fragmentierung von Dichlorvinylencarbonat

Hans-D. Scharf* und Hans-J. Knops¹⁾

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1, und

Hans-G. Fitzky

Bayer AG, IN-AP-CP 1, 5090 Leverkusen

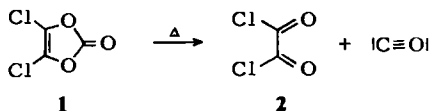
Eingegangen am 17. Juli 1975

Anders als bei rein thermischer Spaltung²⁾ fragmentiert Dichlorvinylencarbonat (1) beim Angriff von Schwefelradikalen zu Dichlormaleinsäuredichlorid (3), Kohlendioxid, Kohlenoxisulfid und geringen Mengen Dichlormaleinsäurethioanhydrid (6). Die bisher umstrittene Konstitution von 3 wird durch ³⁵Cl-NQR-Messungen sichergestellt. – Der aus der Produktanalyse sich abbildende Fragmentierungsmechanismus macht das intermediäre Auftreten des Dichlorketocarbons wahrscheinlich.

On the Evidence of Dichlorketocarbons in the Radically Induced Fragmentation of Dichlorovinylene Carbonate

Contrary to the thermal fragmentation of dichlorovinylene carbonate (1) the attack of sulfuradicals on 1 yields dichloromaleic acid dichloride (3), carbon dioxide, carbon oxisulfide and small amounts of dichloromaleic acid thioanhydride (6). The contested structure of 3 is confirmed by ³⁵Cl-NQR-measurements. – Based on product formation the fragmentation very likely proceeds via dichlorketocarbene as an intermediate.

Dichlorvinylencarbonat (1)²⁾ zerfällt bei Raumtemperatur in flüssiger Phase oder aprotischer Lösung sehr langsam nach der Bruttogleichung:



in Oxalylchlorid (2) und Kohlenmonoxid^{2,3)}. Diese Reaktion wird zwar durch Temperaturerhöhung beschleunigt, verläuft jedoch selbst beim Siedepunkt von 1 unter Normaldruck (156°C) nach zweitägigem Erhitzen nur mit einem Umsatz von ca. 10%. Die Frage, ob diese Reaktion den cheletropen Fragmentierungen⁴⁾ zuzurechnen ist, wurde theoretisch untersucht⁵⁾.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation H.-J. Knops, Techn. Hochschule Aachen 1975, PF-F Chem. Wiss. Lab. Pflanzenschutz, der Bayer AG, 5600 Wuppertal 1.

²⁾ H.-D. Scharf, W. Pinske, M.-H. Feilen und W. Droste, Chem. Ber. 105, 554 (1972).

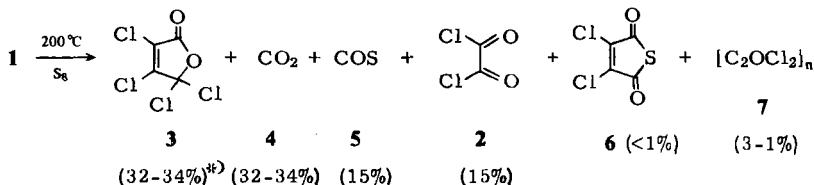
³⁾ H.-D. Scharf, W. Erb, H.-W. Borsdorff und D. Wendisch, Chem. Ber. 106, 1965 (1973).

⁴⁾ J. E. Baldwin, Can. J. Chem. 44, 2051 (1966).

⁵⁾ J. Fleischhauer und H.-D. Scharf, Tetrahedron Lett. 1972, 1119.

Völlig anders reagiert **1** beim Angriff thermisch erzeugter Schwefelradikale.

Erhitzt man ein Gemisch äquimolarer Mengen von **1** und Schwefel auf 200°C, so setzt nach etwa 1 h eine gleichmäßig ablaufende, zügige Gasentwicklung ein, die bis zum vollständigen Umsatz von **1** anhält. Gas- und Produktanalyse führen zu folgendem Ergebnis:

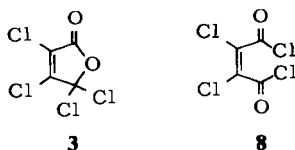


*) Bezogen auf umgesetztes **1**.

Der in geringen Mengen anfallende hochmolekulare Rückstand hat nach sorgfältiger Entfernung von Schwefel die Zusammensetzung C_2OCl_2 und ähnelt aufgrund des IR-Spektrums polymerem Dichlorketen ⁶⁾. Das in Spuren nachweisbare Dichlormaleinsäurethioanhydrid (**6**) erwies sich als Folgeprodukt von **3** und Schwefel. Während Azobisisobutyronitril als Radikalgenerator bei 110°C keine Fragmentierung von **1** auslöst, eignet sich Diphenyldisulfid bei 200°C ähnlich wie elementarer Schwefel, wobei außer den oben genannten Verbindungen noch Chlorbenzol und Kohlenmonoxid entstehen. Da Diphenyldisulfid bei der genannten Temperatur zumindest teilweise in Phenyl- und Schwefelradikale zerfällt ⁷⁾, sind Chlorbenzol und Kohlenmonoxid offensichtlich das Resultat der Reaktion von Phenylradikalen und Oxalylchlorid. Im übrigen verläuft die Fragmentierung von **1** durch die auf diese Weise erzeugten Schwefelradikale analog.

Zur Konstitution von Dichlormaleinsäuredichlorid

Dichlormaleinsäuredichlorid ist mehrfach in der Literatur beschrieben ⁸⁻¹¹⁾, ohne daß die Frage seiner Konstitution eindeutig entschieden wurde. Dieser Verbindung wurden wechselseitig die Formeln **3** bzw. **8** zugeschrieben. Während beim analogen Phthalsäuredichlorid beide Strukturtypen herstellbar sind und aufgrund ihrer unterschiedlichen physikalischen und chemischen Daten eindeutig den entsprechenden Formeln zugeordnet wurden ^{9,12)}, entsteht bei allen Syntheseversuchen des Dichlormaleinsäuredichlorids,



⁶⁾ ^{6a)} W. T. Brady, H. G. Liddell und W. L. Vaughn, J. Org. Chem. **31**, 626 (1966). — ^{6b)} W. T. Brady, Synthesis **1971**, 415.

⁷⁾ ^{7a)} G. Graebe, Liebigs Ann. Chem. **174**, 189 (1874). — ^{7b)} O. Hinsberg, Ber. Deut. Chem. Ges. **43**, 1875 (1910).

⁸⁾ A. J. J. Vandavelde, Bull. Acad. Roy. Belgique **3** **37**, 680 (1899); **3** **29**, 609 (1895) [C. **1900/I**, 404].

⁹⁾ E. Ott, Liebigs Ann. Chem. **392**, 245 ff. (1912).

¹⁰⁾ E. Gryszkiewicz-Trochimowski, W. Schmidt und O. Gryszkiewicz-Trochimowski, Bull. Soc. Chim. France **1948**, 593.

¹¹⁾ G. Maahs, Liebigs Ann. Chem. **688**, 53 (1965).

¹²⁾ J. v. Braun und W. Kaiser, Ber. Deut. Chem. Ges. **55**, 1305 (1922).

ausgehend von der Dichlormaleinsäure oder ihrem Anhydrid, jeweils ein und dieselbe Verbindung⁸⁻¹¹).

Mit Hilfe der ³⁵Cl-NQR-Spektroskopie konnte geklärt werden, daß Dichlormaleinsäuredichlorid in der Lactonform **3** vorliegt und daß die symmetrische Form **8** mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, wie an Hand von Vergleichssubstanzen (Tab. 1) bewiesen wird. Wesentlich für die Deutung ist die hohe Shiftlage der Chlorlinien von **3**. Die Frequenzen der vinyllischen Chlor-Kerne liegen bei 37825 und 38525 kHz (Abb. 1). Ähnliche Werte zeigen auch die analog gebundenen Chlor-Kerne des Dichlorvinylencarbonats **1** und des Dichlormaleinsäureanhydrids. Die beiden geminal gebundenen Cl von **3** liegen etwa 1 MHz höher (Shifterhöhung infolge Akkumulation von Cl-Kernen an einem Kohlenstoff¹³) und ähnlich den geminalen Cl am Hexachlorcyclopentadien (Tab. 1).

Tab. 1. ³⁵Cl-NQR-Shiftwerte in kHz von Dichlormaleinsäuredichlorid und Vergleichssubstanzen, gemessen bei 77 K

Struktur	Shift: geminales Cl	vinyl. Cl	Säure- chlorid-Cl	Lit.
3	38 889 39 325	38 525 37 825		diese Arbeit
			33 600 ^{*)} 33 600 ^{*)}	15)
			33 721	14)
			30 437	14)
		38 013 ^{**)} 37 945 ^{**)}		16)
1		39 416 39 397		15)
	39 099 38 882			16)

^{*)} Die genaue Messung der Linienlage ergab eine kleine Differenz gegenüber dem früher von P. J. Bray, J. Chem. Phys. 23, 703 (1955), angegebenen Wert von 33621 kHz; hier wurden $33\,600 \pm 5$ kHz gemessen.

^{**)} Messung bei 86 K.

¹³⁾ H. G. Fitzky in Advances in Nuclear Quadrupole Resonance, Vol. 1, S. 79, J. A. S. Smith, Ed., Heyden & Son, London 1974.

¹⁴⁾ E. A. C. Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, S. 181, Academic Press, London 1969.

¹⁵⁾ H. G. Fitzky, unveröffentlichte Meßergebnisse.

¹⁶⁾ I. P. Biryukow, M. G. Voronkov und I. A. Safin, Tables of Nuclear Quadrupole Resonance Frequencies, Engl. Translation, J. Schmorak, Israel Program for Scientific Translations Ltd., IPST Press, Jerusalem 1969.

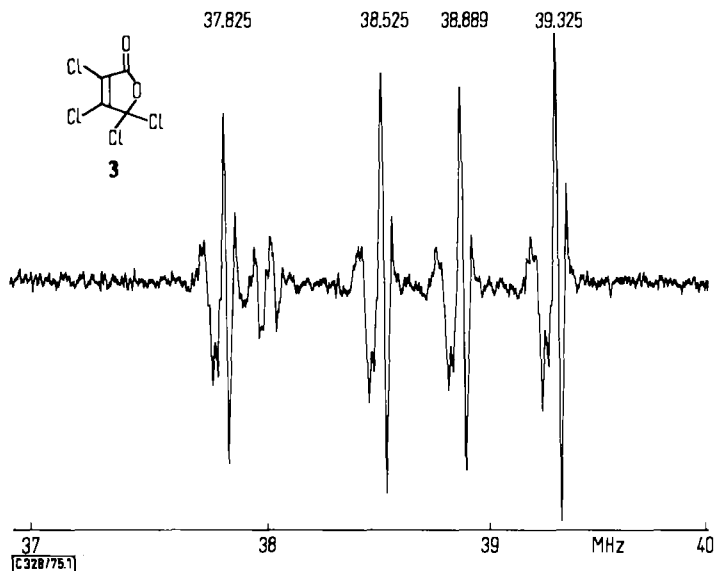


Abb. 1. ^{35}Cl -NQR-Spektrum von Dichlormaleinsäuredichlorid (3)

Die symmetrische Form **8** sollte neben den Linien der vinylicchen Cl-Atome 2 Linien im Bereich der Cl-Resonanz der Säurechloride¹⁴⁾ bei relativ tiefen Frequenzen zwischen etwa 30.5 und 33.5 MHz erwarten lassen, die indessen im Spektrum fehlen. Eine andere Konformation von **8** würde keine andere Interpretation des Meßergebnisses bedingen.

Die Identität des auf dem angegebenen Wege dargestellten **3** mit den in der Literatur als Dichlormaleinsäuredichlorid beschriebenen Verbindungen sowie die Konstitution der übrigen Reaktionsprodukte^{10,17)} konnte durch Vergleich mit jeweils authentischen Proben sichergestellt werden.

Diskussion des Fragmentierungsmechanismus

Aufgrund der qualitativen und quantitativen Produktanalyse läßt sich folgender Zerfallsmechanismus postulieren.

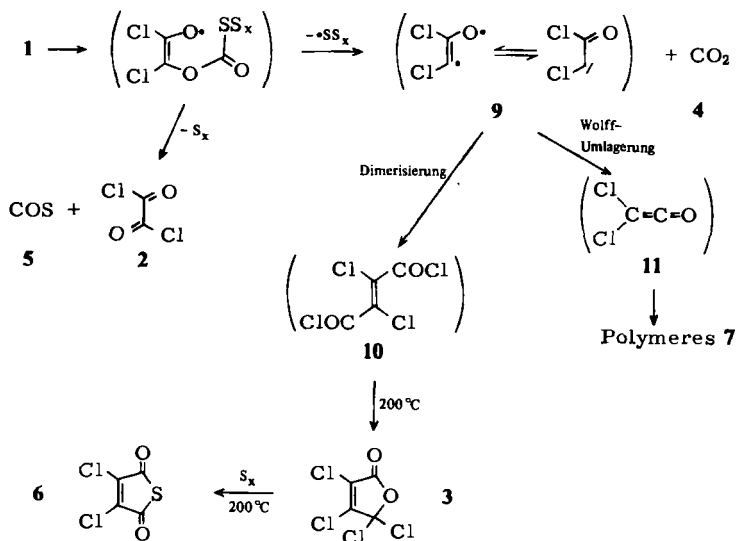
Unter den angewandten Bedingungen werden im ersten Schritt die S_8 -Ringe aufgebrochen, was erfahrungsgemäß zu höhermolekularen Schwefelketten mit radikalischen Endstellen führt¹⁸⁾. Die radikalischen Endstellen greifen die Carbonatfunktion von **1** in der Weise an, daß am Sauerstoff eine Radikalstelle entsteht. Diese so gebildete Radikal-spezies hat zwei Möglichkeiten zu zerfallen.

Einmal spaltet eine um ein S-Atom verringerte Schwefelkette radikalisch ab und das übrigbleibende Bruchstück zerfällt zu **2** und **5**.

¹⁷⁾ A. Wittig und H.-D. Scharf, Chem. Ber. **106**, 1707 (1973).

¹⁸⁾ ^{18a)} M. Schmidt, in Inorganic Polymers von F. G. A. Stone und W. A. Graham, Academic Press, New York 1962. — ^{18b)} F. G. R. Gimblett, Inorganic Polymer Chemistry, Butterworths, London 1963. — ^{18c)} B. Meyer, Chem. Rev. **64**, 429 (1964).

Andererseits kann die unveränderte Schwefelkette wieder abspalten. Das dabei verbleibende biradikalische Zwischenprodukt zerfällt zu **4** und dem bisher unbekanntem Dichlorketocarben (**9**), das sich unter Dimerisierung zu Dichlorfumarsäuredichlorid (**10**)¹⁹ stabilisiert. Bei der Reaktionstemperatur werden Fumarsäurederivate in Maleinsäurederivate umgewandelt und umgekehrt⁹). Da das Dichlorid in vorliegendem Falle in der Lactonform **3** stabilisiert ist, erhält man ausschließlich **3**.



Die zweite Möglichkeit von **9** weiterzureagieren, besteht in einer Wolff-Umlagerung zu Dichlorketen (**11**), das unter den Reaktionsbedingungen polymerisiert⁶).

Zu einem geringen Teil reagiert **3** mit Schwefel zu **6**, was in einem separaten Versuch bestätigt wurde, bei dem nach l. c.¹⁰) dargestelltes **3** mit Schwefel bei 200°C zu etwa 5% zu **6** umgesetzt wurde. **6** ist demnach ein Folgeprodukt von **3**.

Wir sehen im radikalisch initiierten Zerfall von **1** zu **4** und **9** einen Sonderfall der Bildung von Carbenen aus vinylogem 5-Heterocyclen unter Eliminierung eines Moleküles YZ unter thermischen²⁰⁻²²), photochemischen²³⁻²⁷) sowie metallkatalytischen²⁸) Bedingungen.

¹⁹) M. Reetz, U. Schöllkopf und B. Banhidai, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 599.

²⁰) W. D. Crow und M. N. Paddon-Row, Tetrahedron Lett. **1973**, 2217.

²¹) T. L. Gilchrist, G. E. Gymer und C. W. Rees, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 835; J. Chem. Soc., Perkin Trans 1 **1974**, 555.

²²) R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963).

²³) K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, Tetrahedron Lett. **1971**, 537.

²⁴) P. Krauss, K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, Tetrahedron **27**, 5953 (1971).

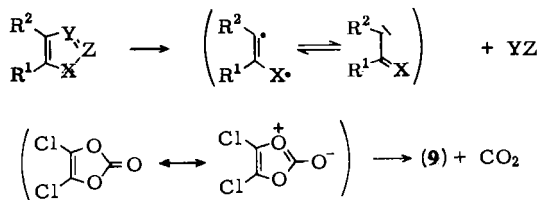
²⁵) H. Meier und J. Menzel, Tetrahedron Lett. **1972**, 445.

²⁶) W. Schroth und H. Bahn, Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR **16**, 78 (1972).

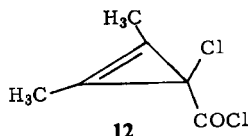
²⁷) W. Kirmse und L. Horner, Liebigs Ann. Chem. **614**, 4 (1958).

²⁸) G. N. Schrauzer und H. Kisch, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2501 (1973).

In allen Fällen entsteht ein über eine olefinische Doppelbindung verknüpftes 1,3-Biradikal eines Keto-²²⁻²⁸, Vinyl-²⁰ oder Iminocarbens²¹. Den einzigen bekannten, zum vorliegenden Befund analogen Zerfall eines Vinylcarbonats beschreiben *Schroth* und *Bahn*²⁶.



Abfangversuche von **9** durch *cis*- und *trans*-Stilben sowie Phenylisocyanat, Phenylsenföl und Kohlendisulfid schlugen fehl. **9** ist wie Dimethoxycarben²⁹ und die Halogenäthoxycarbonylcarbene¹⁹ ein „nucleophiles“ Carben^{19, 29-31}. Mit Phenylisocyanat läßt sich kein Hydantoinderivat abfangen²⁹. Es werden **3** und das Dimere des Phenylisocyanats, *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-carbonylharnstoff³², isoliert. Dieser Befund spricht für einen noch stärker nucleophilen Charakter von **9** im Vergleich mit Dimethoxycarben²⁹. Zwar stellt 1-Chlor-2,3-dimethyl-2-cyclopropen-1-carbonsäurechlorid (**12**) formal ein Abfangprodukt von **9** mit 2-Butin dar, jedoch ist bei seiner Darstellung aus **1** und 2-Butin ein anderer Mechanismus wahrscheinlicher³³.



In Abwesenheit von Carbenfängern ist bei Carbonylcarben stets mit Umlagerungen zu Ketenen zu rechnen³⁴. Nur über ein Schwermetallatom an den Carbenkohlenstoff gebundene Substituenten können quantitativ eine Wolff-Umlagerung verhindern³⁵. **9** kann demnach ebenfalls umlagern, wobei die Zwischenstufe des antiaromatischen Dichloroxirens denkbar ist³⁴. **11** ist nur kurze Zeit in verdünnten Lösungen bei niedrigen Temperaturen beständig⁶. Wenn es gebildet wird, dürfte es unter den Reaktionsbedingungen sofort polymerisieren. Tatsächlich wird in geringer Menge eine Substanz isoliert, die in ihren Eigenschaften polymerem **11** sehr ähnlich ist⁶.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben die Arbeit durch Beihilfen unterstützt, wofür die Autoren an dieser Stelle ihren Dank aussprechen möchten. Den Chemischen Werken Hüls und der Erdölchemie GmbH, Worringen, sei für die Bereitstellung von Äthylencarbonat gedankt.

²⁹) R. W. Hoffmann, K. Steinbach und B. Dittrich, Chem. Ber. **106**, 2174 (1973).

³⁰) R. Gleiter und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5457 (1968).

³¹) C. W. Jefford, T. Kabengele, J. Kovacs und U. Burger, Helv. Chim. Acta **57**, 104 (1974).

³²) A. W. Hofmann, Ber. Deut. Chem. Ges. **3**, 765 (1870).

³³) H.-D. Scharf und H. Seidler, Chem. Ber. **104**, 2995 (1971).

³⁴) H. Meier und K.-P. Zeller, Angew. Chem. **87**, 52 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 32 (1975).

³⁵) R. S. Skell und S. J. Valenty, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5042 (1973).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert. IR-Spektren: Leitz-Wetzlar III G; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60, innerer Standard TMS; Massenspektren: Varian mat CH 5 bzw. Varian mat CH 7; Gaschromatographie: Gerät der Firma Carlo Erba Fractovap 2200. Für die NQR-Messung wurde ein modifiziertes NQR-Spektrometer von Decca-Radar Ltd., Instrument Div., Walton on Thames, Surrey, England, verwendet¹³⁾. Die Spektren wurden unter Verwendung von Zeeman-Modulation, 25 Hz, teilweise mit Seitenband-Unterdrückung (Dichlorvinylencarbonat) aufgenommen.

Zur Analyse der Reaktionsgase wurde die verwendete Orsat-Apparatur³⁶⁾ direkt an den Rückflußkühler des Reaktionskolbens angeschlossen. Als Sperrflüssigkeit in der Vorratsbürette (1200 ml) und Meßbürette (50 ml) diente schwefelsaure gesättigte Kochsalzlösung. In drei Absorptionspipetten der Orsat-Apparatur befanden sich je 250 ml a) 28proz. Kalilauge, b) ammoniakalische Kupfer(I)-chloridlösung³⁶⁾ und c) verd. Schwefelsäure³⁶⁾.

Fragmentierung von 1 in Gegenwart von Schwefel

In einem Rundkolben (250 ml) mit Rückflußkühler und Gasableitungsrohr werden 125 g (0,8 mol) **1**²⁾ und 25,6 g (0,8 mol) Schwefelpulver unter Feuchtigkeitsausschluß auf 200°C erhitzt. Es darf dabei nicht gerührt werden, da der Schwefel sonst in **1** verteilt wird, wodurch das Gemisch nur die Siedetemperatur von **1** (156°C) erreicht.

Nach einer Inkubationszeit von 1 h ist die im Reaktor befindliche Luft verdrängt und die Vorratsbürette füllt sich mit den Reaktionsgasen. Nach ca. 1200 ml Reaktionsgasgemisch, dies entspricht einem Umsatz von 7,1 g **1**, wird die Reaktion unterbrochen. Nach Abnahme von jeweils 50 ml und Umrechnung auf Normalbedingungen kann die Meßreihe aufgenommen werden. (Der Wert für die Dichte der als Sperrflüssigkeit benutzten gesätt. NaCl-Lösung wurde der Lit.³⁷⁾ entnommen.) Die Messungen werden gemittelt.

Eine Analyse der verbrauchten Kalilauge zeigt bei 40facher Durchführung des Meßvorganges (Absorption von insgesamt 2 Liter Gas) einen starken Sulfid- und schwachen Chloridnachweis. Die Titration von Sulfid nach i.c.³⁸⁾ ergibt einen Gehalt von 1,92 mg Sulfid/mol KOH. Der Gehalt an Chlorid ist zu gering, um ihn durch Titration zu bestimmen (0,02 mg/100 ml³⁸⁾). Das nicht absorbierte Restgas besteht aus Oxalylchlorid³⁹⁾, das durch Ausfrieren verflüssigt und durch sein IR-Spektrum mit einer authentischen Probe identifiziert wird.

In 10 verschiedenen Meßreihen wurden auf diese Weise 14,7 Liter Reaktionsgas analysiert und die Analysenwerte gemittelt. Nach den ermittelten Daten stellt **4** zusammen mit **3** den Hauptanteil (ca. 68%), **5** (Zerfall im alkal. Medium zu **4** und Schwefelwasserstoff³⁹⁾) und **2** (Zerfall im alkal. Medium teilweise zu CO, HCl, CO₂⁴⁰⁾) jeweils 15%. Die alkalische Hydrolyse wurde in der Korrektur der Meßzahlen berücksichtigt.

Der Rückstand wird über eine kurze Kolonne fraktioniert:

1. Fraktion: (40°C/10 Torr): 54 g **1** d. h. 71 g = 57% Umsatz;
2. Fraktion (75–77°C/10 Torr): 33,1 g **3** = 35% d. U.;
3. Fraktion (ca. 50°C/0,2 Torr): 1 g **6** (Sublimat).

³⁶⁾ F. Bayer und G. Wagner, Gasanalyse, Methoden der Arbeitspraxis, Die chemische Analyse, Bd. 39, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

³⁷⁾ R. G. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 52nd Edition, Chemical Rubber Co, Cleveland 1972.

³⁸⁾ G. O. Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 9. Aufl., S. 350, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1967.

³⁹⁾ A. Stock und E. Kuss, Ber. Deut. Chem. Ges. 50, 159 (1917).

⁴⁰⁾ H. Staudinger, Ber. Deut. Chem. Ges. 41, 3558 (1908).

3: IR (kap.): 1880, 1830, 1790 (CO), 1625 cm^{-1} (C=C). – MS (70 eV): $m/e = 224, 222, 220(\text{M}^+), 189, 187, 185(\text{M}^+ - ^{35}\text{Cl}), 161, 159, 157(\text{M}^+ - ^{35}\text{Cl}, \text{CO})$.

6: IR (KBr): vgl. l.c.¹⁷⁾. – MS (70 eV): $m/e = 186, 184, 182(\text{M}^+), 158, 156, 154(\text{M}^+ - \text{CO}), 126, 124, 122(\text{M}^+ - \text{COS}), 91, 89, 87(\text{M}^+ - \text{COS} - ^{35}\text{Cl})$. – Schmp. 88–89°C (Lit.¹⁷⁾ 87–88°C).

Der Destillationsrückstand wird zerkleinert und zur Entfernung des Schwefels viermal mit je 200 ml Kohlendisulfid in der Kälte digeriert, filtriert und getrocknet. Es bleiben 2.6 g eines dunklen Pulvers zurück. Ein Vergleich mit polymerem Dichlorketen⁶⁾ ergab folgendes Resultat: IR (KBr): 1725 cm^{-1} (CO), enthält Cl, C-Gehalt 30.44%, ber. 21.66%; nach l.c.⁶⁾ dargestelltes Präparat: 1740 cm^{-1} , C 35.77%.

*Solvolyse von 3 zu Dichlormaleinsäureanhydrid und Dichlormaleinsäure-dimethylester*⁴¹⁾: Entgegen herkömmlicher Ansicht^{8,9)} läßt sich **3** in Aceton durch Behandeln mit Wasser sehr leicht hydrolysieren. Anschließende Sublimation liefert Dichlormaleinsäureanhydrid.

In ähnlicher Weise gelingt die Methanolyse von **3** zu Dichlormaleinsäure-dimethylester⁴¹⁾. Sdp. = 110°C/15 Torr. $n_D^{20} = 1.4848$. – IR (kap.): 2990, 2940 (CH₃), 1740 (CO), 1590 (C=C), 1435 cm^{-1} (CH₃). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 3.84$ ppm (s, CH₃).

Bildung von 6 aus 3: 10 g (0.05 mol) **3** werden mit 3 g (0.1 mol) Schwefel 48 h unter Rückfluß (194°C) erhitzt. Nach dem Abdestillieren von **3** sublimieren Kristalle von **6**, die sich am Kühlfinger absetzen. Nach der Umkristallisation aus Petroläther (40/80°C) werden etwa 0.4 g (4.8%) **6** isoliert¹⁷⁾.

Fragmentierung von 1 mit Diphenyldisulfid

20 g (0.125 mol) **1** und 30 g (0.14 mol) Diphenyldisulfid wurden analog der obigen Vorschrift behandelt. Die Analyse der Reaktionsgase zeigt, daß relativ weniger CO₂ und COS im Gemisch vorhanden sind, der Anteil an CO und Restgas dagegen jeweils um den Faktor 2 höher ist. Eine qualitative Analyse der verbrauchten Kalilauge liefert einen starken Sulfid- und einen schwachen Chlorid-Nachweis.

Vakuumdestillation über eine kurze Kolonne liefert folgende Fraktionen:

1. Fraktion (25°C/12 Torr): Chlorbenzol;
2. Fraktion (79–84°C/12 Torr): **3**, mit **6** verunreinigt;
3. Fraktion (120–129°C/0.7 Torr): Diphenyldisulfid, sublimiert zum Teil.

Gaschromatographisch (Apiezon L, 10% auf Gaschrom Q, 2 m, 120°C, $p_{\text{H}_2} = 0.9$ kp/cm², $p_{\text{Luft}} = 1.2$ kp/cm², $p_{\text{N}_2} = 1.2$ kp/cm²) werden in der 2. Fraktion durch Vergleich der Retentionszeiten **3** und **6** (Rt = 6.4 und 11.5 min) bestimmt.

⁴¹⁾ E. Kauder, J. Prakt. Chem. 31, 1 (1885).