

3,76%), kann an einer Abspaltung von Methoxyl bei der Chlorierung nicht gezweifelt werden. Daß ein tiefgreifender Abbau stattfindet, ergibt sich auch daraus, daß nach der Chlorierung Dichloressigsäure in merklichem Umfang nachgewiesen werden konnte. Die quantitative Durchführung der Versuche stößt wegen Abwanderung nach dem Kathodenraum usw. auf große Schwierigkeiten, soll aber doch in Angriff genommen werden.

Über die Ergebnisse wird zu gegebener Zeit ausführlich berichtet werden.

Über α, α' -Dichlordimethyläther.

(Physikalische Konstanten und Entmischungspunkte mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.)

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Tschamler und H. Krischaj.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 12. April 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 27. April 1950.)

Nach unseren systematischen Untersuchungen mit β, β' -Dichlor-diäthyläther (*Chlorex*) war es von besonderem Interesse, Eigenschaften und Mischungsverhalten von α, α' -Dichlordimethyläther (Methylchlorex, kurz: *M-Chlorex*), dem ersten Glied der symmetrischen endständig chlorierten Äther, kennenzulernen.

M-Chlorex wurde aus Paraformaldehyd und Phosphortrichlorid dargestellt¹. Das Rohprodukt wurde im Stickstoffstrom im Vakuum fraktioniert destilliert. Als Reinheitskriterium wurde der ausgeprägte horizontale Ast der Abkühlungskurve angesehen. Die endgültige Menge Reinstoff genügte zur Ermittlung der wichtigsten physikalischen Konstanten bzw. Entmischungspunkte.

M-Chlorex ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die Augen und Schleimhäute angreift. In der Literatur liegen fast keine Angaben der physikalischen Konstanten von *reinstem M-Chlorex* vor; die von uns bestimmten Werte geben wir in Tabelle I im Vergleich mit denjenigen von *reinstem Chlorex* wieder.

Die großen Unterschiede in der DK (bzw. *P*) und der Viskosität sind für aufeinanderfolgende Glieder einer homologen Reihe besonders auffallend. Wenn auch der niedrige *P*-Wert von *M-Chlorex* stark für eine besonders wirksam kompensierende Assoziation der Einzeldipol-

¹ J. Houben, Methoden der organischen Chemie, Bd. III, S. 170. Leipzig, 1930.

Tabelle 1. Physikalische Konstanten und molare Größen von *M-Chlorex* und *Chlorex*. (P = Molpolarisation; P_S = Parachor; die eingeklammerten Werte sind aus den Atomäquivalenten berechnet.)

| | M-Chlorex | Chlorex | $2 A(\text{CH}_2)$ |
|--|---------------|---------------|--------------------|
| Sdp..... | 102° bis 103° | 178,6° C | 76° C |
| Schmp. | — 41,5° | — 46,9° C | — |
| d_{25}^{25} | 1,3294 | 1,2141 | — |
| V_{25}^{25} | 86,5 | 117,8 ccm | 31,3 ccm |
| n_D^{20} | 1,44433 | 1,45743 | — |
| R_D^{20} | 22,99 (22,81) | 32,10 (32,05) | 9,11 ccm |
| ϵ^{20} ($\lambda = 300 \text{ m}$) .. | 3,51 | 20,47 | — |
| P^{20} | 39,40 | 102,04 ccm | 62,64 ccm |
| γ^{25} | 33,05 | 37,21 dyn | — |
| P_S | 207,4 (206,6) | 290,9 (284,6) | 83,5 |
| η^{25} | 0,984 | 2,119 cP. | — |

momente spricht, wird man die DK-Werte erst nach Untersuchungen verdünnter Lösungen und damit nach der quantitativen Messung des Dipolmomentes und der Assoziation näher diskutieren können. Ähnlich wäre für das Verständnis von η noch die Aufnahme der η - t -Kurve nötig. Zwischen experimentellem und berechnetem Parachor besteht bei *M-Chlorex* kein Unterschied, während bekanntlich bei *Chlorex* sich eine dem *Sugden*-Inkrement eines Sechseringes entsprechende Differenz ergibt. Die Molekülgestalt könnte hiernach wesentlich verschieden sein.

Die Extinktion im UV (Abb. 1) ist ziemlich verschieden; allerdings könnte die geringe Absorption des *M-Chlorex* vielleicht auch noch teilweise von Verunreinigungen herrühren, da eine 10-molare Lösung verwendet werden mußte. Auf die große Ähnlichkeit der UV-Spektren von *Chlorex* und *Furan* wurde bereits hingewiesen².

Ob neben diesen erheblichen Eigenschaftsdifferenzen auch eine Verschiedenheit im *Mischbarkeitsverhalten* besteht, wurde an den Entmischungspunkten (50:50 Vol.-%) von *M-Chlorex* mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen geprüft, somit an Stoffgruppen, die mit *Chlorex* in flüssiger Phase nur beschränkt mischbar sind³.

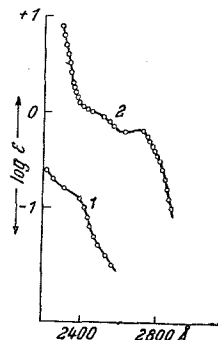


Abb. 1. Die UV-Absorptionsspektren von *M-Chlorex* (1) und *Chlorex* (2) in *n*-Heptan.

² H. Mohler und J. Sorge, *Helv. chim. Acta* **23**, 1200 (1940).

³ H. Tschamler, F. Wettig und E. Richter, *Mh. Chem.* **80**, 572 (1949). — H. Tschamler, *Mh. Chem.* **79**, 223 (1948). — H. Tschamler, E. Richter und F. Wettig, *Mh. Chem.* **80**, 749 (1949). — H. Tschamler, *Mh. Chem.* **80**, 431 (1949).

Tabelle 2. Die Entmischungspunkte (50:50 Vol.-%) von *M-Chlorex* und *Chlorex* mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.

| | Entmischungspunkte (°C) | | 4 |
|------------------------|-------------------------|----------------|--------|
| | <i>M-Chlorex</i> | <i>Chlorex</i> | |
| n-Heptan | — 44,0 | + 14,7 | — 58,7 |
| n-Oktan | — 39,4 | + 19,9 | — 59,3 |
| n-Nonan | — 35,9 | + 23,2 | — 59,1 |
| i-Oktan | — 48,2 | + 18,4 | — 66,6 |
| α -Nonen | — 79,1 | — 15,1 | — 64,0 |
| Cyclohexan | — 40,6 | — 12,0 | — 28,6 |
| Methylcyclohexan | — 64,8 | — 8,6 | — 56,2 |
| n-Propanol | — 46,2 ⁴ | — 32,1 | — 14,1 |
| n-Butanol | — 46,5 | — 24,9 | — 21,6 |
| n-Pentanol | — 41,2 | — 14,7 | — 26,5 |
| i-Propanol | — 37,3 | — 16,8 | — 20,5 |
| i-Butanol | — 30,5 | — 12,3 | — 18,2 |

Tabelle 2 zeigt, daß für alle Stoffe die Mischbarkeit mit *M-Chlorex* besser ist als die mit *Chlorex*, wobei die starke Verbesserung bei den Paraffinen und Olefinen (Kettenmoleküle) aber auch bei *Methylcyclohexan* gegenüber *Cyclohexan* besonders auffällt. Hierdurch wird das mit *Chlorex* schlechter mischbare *Methylcyclohexan* mit *M-Chlorex* sogar erheblich besser mischbar als Cyclohexan.

Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und E. Kindl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 3. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1950.)

Aus einem umfangreichen Versuchsmaterial über den Zusammenhang zwischen Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung teilen wir im folgenden einige wichtige Ergebnisse am System o-Brombenzoylperoxyd—Styrol kurz mit.

⁴ Unterkühlt.