

III. Dosage de groupes réducteurs à l'hypoiodite.

Solutions: 1° Iode 0,02-n. dans KI

2° Tampon pH 10,2: Na_2CO_3 : NaHCO_3 1:13° H_3PO_4 n.4° Tampon pH 3: – 75 cm³ (2°) + 200 cm³ (3°)5° $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1-n.

Dans un erlenmeyer rôdé on pèse l'équivalent de 1 g d'amidon hydraté en grains préalablement dégraissés par du dioxanne, lavés plusieurs fois à l'eau, puis séchés au vide poussé à 45°. On ajoute 7,5 cm³ de 2°, puis 7,5 cm³ de 1° au moyen d'une microburette prolongée d'un capillaire et plongeant directement dans le liquide (pour éviter une volatilisation de l'iode). On bouche rapidement le récipient, le place dans une étuve obscure à 30° et soumet la suspension à une agitation magnétique. Au temps voulu, on acidifie la suspension par 20 cm³ de 3° et ajoute 1,5 cm³ de 5°. On laisse réagir 10 min. en agitant, centrifuge (20 min.) et titre sur une prise aliquote, l'excès de 5° par 1°. Les « blancs » sont traités dans les mêmes conditions, mais contiennent 7,5 cm³ d'eau au lieu du tampon 2°. On ajoute 20 cm³ de 4° (à la place de 3°), ce qui donne un même pH final de 3.

SUMMARY.

The determination of the mean degree of polymerization of polysaccharides with one reducing group by the action of 3,5-dinitrosalicylic acid has been restudied. In order to assure complete reduction the heating period of the reaction mixture has been prolonged to 4½ hours, especially for starch grains and for amylopectine. In spite of the reproductibility of the results of this rapid and simple method, they are only valid to a certain extent: the resulting degrees of polymerization can only be considered as an inferior limit, and the magnitude of the error increases with the real degree of polymerization.

Laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève.

191. Über die Substitution von kerngebundenem Brom durch Chlor in aromatischen Verbindungen

von W. Voegtli¹⁾, H. Muhr und Paul Läger.

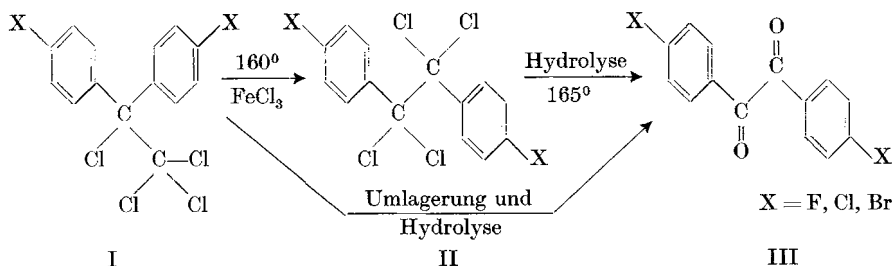
(21. VII. 54.)

Im Verlaufe von Studien über den Einfluss der p,p'-Halogen-substitution von Benzilsäureestern auf deren insektizide Wirksamkeit²⁾ stellten wir uns (W. V. & P. L.) vor 4 Jahren die als Ausgangsstoffe für die Benzilsäureumlagerung dienenden p,p'-halogensubstituierten Benzile nach einem von Walton³⁾ für das p,p'-Dichlorbenzil (III, X = Cl) angegebenen Wege dar:

¹⁾ Jetzige Adresse: Searle & Co., Chicago 80, Ill. (USA.).

²⁾ Publikation in Vorbereitung.

³⁾ W. L. Walton, Am. Soc. **69**, 1544 (1947).



Wie wir fanden, kann I direkt in III verwandelt werden. Wohl liessen sich das p,p'-Dichlorbenzil und das p,p'-Difluorbenzil leicht gewinnen, doch konnten wir das Dibrombenzil nicht erhalten, weil schon in der Vorstufe zu dieser Reaktion, nämlich bei der Chlorierung von 1,1-Di-(p-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan zu I (X = Br) nach einem von *Grummit, Buck & Jenkins*¹⁾ für 1,1-Di-(p-chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan angegebenen Verfahren, die p-ständigen Bromatome durch Chlor ersetzt werden. Bei dieser Operation, bei der die Dibromverbindung in siedendem Tetrachlorkohlenstoff mit Phosphor-trichloridzusatz unter starkem Belichten mit Chlor behandelt wird, beobachtet man gleich am Anfang die Entstehung braunroter Bromdämpfe, und man erhält schliesslich in guter Ausbeute 1,1-Di-(p-chlorphenyl)-1,2,2,2-tetrachloräthan. Dieser Befund steht im Gegensatz zu einer Publikation von *Geissler & Dunbar*²⁾, die angeben, nach dem Verfahren von *Grummit et al.* 1,1-Di-(p-bromphenyl)-1,2,2,2-tetrachloräthan erhalten zu haben.

Bei diesem fast quantitativ verlaufenden Ersatz von kerngebundenem Brom durch Chlor handelt es sich um einen Radikalmechanismus, wie wir ihn auch bei der Seitenkettenchlorierung kennen. Chlorierungsversuche, im Dunkeln ausgeführt, kommen weder in Gang, noch zeigen sie Bromabspaltung. Der Zusatz von Phosphorchloriden ist unnötig und scheint eine Verzögerung der Reaktion auszuüben. Diese glatte Substitution von Brom durch Chlor in einem aromatischen Kern kam uns zunächst überraschend vor, da diese Verdrängung, wie an weiteren Beispielen gezeigt werden soll, äusserlich an das Freiwerden von Brom durch Chlor aus anorganischen Salzen erinnert.

Nun sind in der Literatur verschiedene Fälle für diesen Ersatz beschrieben.

So beobachtet *Eibner*³⁾, dass feuchtes Brombenzol, bei Zimmertemperatur öfters mit Chlor behandelt, Brom abspaltet und neben kleinen Mengen von p-Dichlorbenzol, Gemischen von Chlorbrombenzolen, sowie Tetrachlorbenzol, in der Hauptsache Chlor-

¹⁾ O. Grummit, A. Buck & A. Jenkins, Am. Soc. **67**, 155 (1945).

²⁾ Chem. Abstr. **1948**, 6782g; Geissler & Dunbar, Proc. N. Dakota Acad. Sci. **1**, 39—40 (1948).

³⁾ A. Eibner, B. **36**, 1929 (1903).

benzol erhalten wird. *Asinger*¹⁾, in einer Arbeit „Über eine Wanderung des Brom bei der Seitenkettenschlorierung von Bromtoluolen“, erwähnt die bis 1934 publizierten Fälle der teilweisen Substitution von kerngebundenem Brom durch Chlor und weist auf die vielen widersprechenden Angaben hin. *Asinger* arbeitet mit unverdünnten Bromtoluolen, chloriert bis zur Benzylchloridstufe bei 160–200° und findet stets Gemische, so z. B. aus p-Bromtoluol ein Gemisch von p-Brombenzylchlorid und p-Chlorbenzylbromid (daneben p-Brombenzylbromid und p-Chlorbenzylchlorid). *Goerner & Nametz*²⁾ chlorieren ebenfalls die Bromtoluole bis zur Benzylchloridstufe mit Sulfurylchlorid und Benzoylperoxyd als Initiator für die Bildung des Chlorradikals nach der Methode von *Kharasch & Brown*³⁾. Die Resultate sind ähnlich denjenigen von *Asinger*.

Um die Komplikation von Seitenkettenteilhalogenierungen auszuschliessen, legten wir uns zunächst bei allen Versuchen auf die Chlorierungsmethode von *Walton*, l. c., fest (in siedendem Tetrachlorkohlenstoff und Belichten mit einer Philips-UV.-Lampe von 80 Watt, 3000 lm) und chlorierten zunächst p-Dibrombenzol. Der Kolbeninhalt wurde in den ersten Minuten dunkelbraun, und das abgespaltene Brom war bald mit dem Tetrachlorkohlenstoff im Rückfluss. Wir erhielten nach der Destillation reines p-Dichlorbenzol in 90 % Ausbeute und ohne die Bildung von Nebenprodukten. In nachfolgender Tabelle sind alle nach dieser Methode ausgeführten Beispiele aufgezählt.

Bemerkungen zur Tabelle: Zu 1–5: Die Ausbeuten dürften, wegen der ziemlich starken Flüchtigkeit der Endstoffe beim Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs, noch etwas höher sein. Bemerkenswert sind die überall erhaltenen scharfen Siedegrenzen und Smp.

Zu 3: Auffallend ist die lange Dauer des Chloreinleitens, bis die Bromentwicklung beginnt.

Zu 6: Das entstandene rohe p-Chlorbenzotrichlorid wurde direkt mit 85-proz. Schwefelsäure verseift und die p-Chlorbenzoesäure durch Smp. und Misch-Smp. charakterisiert.

Zu 7: Brombenzol, schon von *Eibner*⁴⁾ erwähnt, gibt keine hohe Ausbeute an Chlorbenzol. Bei der Destillation entwickeln sich, sobald die Badtemperatur 200° überschreitet, Bromdämpfe unter Verharzung des Restinhalts, was auf Bromadditionsprodukte hindeutet.

Zu 8: Die Charakterisierung des entstandenen 1,1-Di-(p-chlorphenyl)-1,2,2,2-tetrachloräthans erfolgte neben Bestimmung von Smp. und Misch-Smp. durch Überführung in das bekannte p,p'-Dichlorbenzil und Kondensation des letztern mit Harnstoff zu p,p'-Dichlordiphenylhydantoin.

Zu 9: Die Verzögerung von 10–15 Min. bis zum Auftreten des Broms dürfte auf die vorgängige Addition des Chlors an die Doppelbindung hindeuten.

Über den Mechanismus dieser Verdrängungsreaktion liesse sich folgendes sagen.

In der Halogengruppe des periodischen Systems tritt die Resonanz mit dem Benzolsystem mit steigendem Atomgewicht weniger in Erscheinung, d. h. es ist für den vorliegenden Fall der bromsubstituierten Benzole der Anteil an Doppelbindungscharakter kleiner

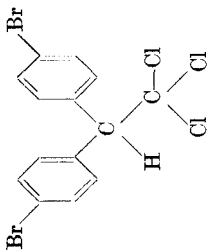
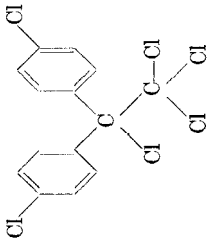
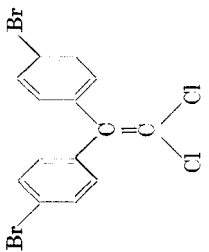
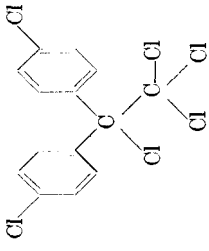
¹⁾ *F. Asinger*, Monatsh. **64**, 153 (1934).

²⁾ *Gordon L. Goerner & Richard C. Nametz*, Am. Soc. **73**, 2940 (1951).

³⁾ *M. S. Kharasch & H. C. Brown*, Am. Soc. **61**, 2142 (1939).

⁴⁾ *A. Eibner*, B. **36**, 1229 (1903).

Tabelle.

	Ausgangsstoff	Endstoff	Ausbeute	Nebenprodukte	Beginn der Bromentwicklung
1	p-Dibrombenzol	p-Dichlorbenzol	90%	keine	sofort
2	p-Chlorbrombenzol	p-Dichlorbenzol	90%	keine	sofort
3	m-Chlorbrombenzol	m-Dichlorbenzol	85%	keine	nach 1½ Std.
4	o-Chlorbrombenzol	o-Dichlorbenzol	82%	keine	sofort
5	p-Fluorbrombenzol	p-Fluorchlorbenzol	79%	keine	sofort
6	p-Bromtoluol	p-Chlorbenzotrichlorid ↓ verseift p-Chlorbenzoesäure	95%	keine	nach 2 Std. daneben HCl- Entwicklung
7	Brombenzol	Chlorbenzol	68%	dunkler Destilla- tionsrückstand	sofort
8			85%	wenig Öl	sofort
9			90%	Spur Öl	nach 10-15 Min.

wie bei Chlorbenzolen. Die Bromatome sitzen dadurch weniger fest am Benzolringsystem und können deshalb durch auftreffende Chlorradikale hinausgestossen und substituiert werden.

Im Falle der Chlorierung von Bromtoluolen laufen zwei Typen von Radikalreaktionen parallel¹⁾, nämlich derjenige über die Benzolseitenkettenradikale und dann der oben beschriebene, d. h. die Bromsubstitution im Benzolkern. Durch die vorliegende Arbeit werden beide Typen getrennt, und es wird auch gezeigt, dass die Substitution von Brom durch Chlor in Benzolringsystemen mit Hilfe von Radikalreaktionen keinen Sonderfall darstellt.

Wenn man nach der Methode von *Kharasch & Brown*²⁾ p-Chlorbrombenzol mit Sulfurylchlorid und wenig Benzoylperoxyd 18 Std. kocht, so füllt sich die Apparatur auch mit roten Bromdämpfen. Die Ausbeuten an p-Dichlorbenzol sind jedoch schlecht (nicht über 10%). Im Gegensatz zur direkten Chlorierungsmethode mit Chlorgas und Licht in siedendem Tetrachlorkohlenstoff verläuft die Reaktion bei der Sulfurylchloridmethode langsam und unvollständig, weshalb bei der Aufgabe, Bromtoluole in die Benzyl- bzw. Benzalchloridstufe zu chlorieren, der *Kharasch*-Methode der Vorzug zu geben wäre.

Orientierende Versuche, im p-Chlorbrombenzol nach der *Kharasch*-Methode, jedoch bei gleichzeitiger Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als aktives, die Radikalbildung förderndes Lösungsmittel, das Brom durch Chlor zu ersetzen, ergaben Umsetzungen mit Ausbeuten von etwa 40% (gegenüber 5–10% ohne Tetrachlorkohlenstoff). Es dürfte sich demnach das Studium der vielen technisch durchgeführten Seitenkettenchlorierungen mit Chlorgas und Lichterregung, jedoch in Lösungsmitteln im Sinne der *Kharasch*-Arbeiten sehr wohl lohnen.

Wir danken Herrn Prof. T. Reichstein, sowie der *Haco-Gesellschaft*, Gümligen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze $\pm 2^\circ$. Die Sdp. sind unkorrigiert.

Als Apparatur für alle Chlorierungen mit gasförmigem Chlor wurde ein 250 cm³ Pyrex-Sulfierkolben verwendet mit 3 peripheren Schliffstutzen für Thermometer, Rückflusskühler (letzterer 20 cm lang) und zum Einfüllen, sowie einem zentralen grossen Schliffstutzen, durch welchen das Gaseinleitungsrohr geführt wird, dessen unteres Ende einen Glassinterverteiler trägt. Vom obern Ende des aufsteigenden Kühlers führt ein Glasrohr zur Abgasabsorption. Der untere Teil des konischen Reaktionskolbens taucht in ein Ölbad oder Infrarotheizbad, und die Philips-UV.-Lampe von 80 Watt, 3000 lm wird so nahe wie möglich an den Kolben herangeschoben. Nach dem Erwärmen des Kolbeninhalts bis zum Rückfluss schaltet man Licht und Chlorstrom ein. Blasentempo in den Gaswaschflaschen 60 bis 100 pro Min.

Tabelle, Beispiel 1: 25 g p-Dibrombenzol, Smp. 86–86,5°, in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff, werden so lange chloriert, bis der Hauptteil des Broms vertrieben ist

¹⁾ *Gordon L. Goerner & Richard C. Nametz*, Am. Soc. **73**, 2940 (1951).

²⁾ *M. S. Kharasch & H. C. Brown*, Am. Soc. **61**, 2142 (1939).

(3—4 Std.). Sofort nach Beginn des Einleitens färbt sich der Kolbeninhalt dunkelbraun, und nach kurzer Zeit befindet sich ein Teil des Broms mit dem Tetrachlorkohlenstoff zusammen im Rückfluss, während ein anderer Teil gasförmig entweicht. Am Schluss saugt man Luft durch die Apparatur, bis Chlor und Brom entfernt sind. Dann wird aus einem Destillierkolben mit kleiner angesetzter Kolonne zuerst der Tetrachlorkohlenstoff und dann das p-Dichlorbenzol abdestilliert. Es hinterbleibt kein Rückstand. Sdp. 170° scharf. Smp. 52°; Misch-Smp. mit p-Dichlorbenzol 52°. Ausbeute 14 g (90% d. Th.).

Tabelle, Beispiel 2: 20,2 g p-Chlorbrombenzol vom Smp. 65° in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff werden behandelt, wie in Beispiel 1 angegeben. Destillation gibt keinen Rückstand. Sdp. 170° scharf, Smp. 52°. Ausbeute 14 g (90% d. Th.) p-Dichlorbenzol.

Tabelle, Beispiel 3: 20,2 g m-Chlorbrombenzol vom Sdp. 191°/740 mm in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wie in Beispiel 1 behandelt. Die Bromentwicklung kommt erst nach 1½ Std. (!) in Gang. Deshalb 6 Std. chloriert. Sdp. 166—167°/742 mm. Kein Destillationsrückstand. Ausbeute 13,9 g (89% d. Th.) m-Dichlorbenzol.

Tabelle, Beispiel 4: 10 g o-Chlorbrombenzol vom Sdp. 197—198°/740 mm, in 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff chloriert wie in Beispiel 1. Dunkelfärbung tritt sofort ein. Destillation ohne Rückstand. Sdp. 175—176°/740 mm. Ausbeute 6,3 g (82% d. Th.) o-Dichlorbenzol.

Tabelle, Beispiel 5: 15 g p-Fluorbrombenzol vom Sdp. 148—150°/735 mm in 60 cm³ Tetrachlorkohlenstoff werden wie in Beispiel 1 chloriert und aufgearbeitet. Die Bromentwicklung beginnt in den ersten Min. Chlorierungsdauer 3 Std. Destillation ohne Rückstand. Sdp. 127—129°/740 mm. Ausbeute 8,5 g (79% d. Th.). Da der Sdp. um ca. 2° tiefer ist wie bei Chlorbenzol, wurden gegen letzteres die Refraktionen verglichen (stimmt mit Literatur überein). p-Fluorchlorbenzol: $n_D^{24} = 1,4928$ (Literatur $n_D^{15} = 1,4990$). Chlorbenzol, Sdp. 130—130,5°: $n_D^{24} = 1,5220$ (Literatur $n_D^{15} = 1,5260$).

Tabelle, Beispiel 6: 15 g p-Bromtoluol vom Sdp. 181—182°/735 mm, Smp. 28°, werden in 60 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wie in Beispiel 1 chloriert. Zuerst tritt Gelbfärbung auf und erst nach 2 Std. beginnt die Bromentwicklung, was auf die vorgängige Seitenkettenchlorierung hinweist. Dafür spricht auch das sofortige Entstehen von Chlorwasserstoff (es wurde nicht untersucht, ob auch Bromwasserstoff entsteht). Chlorierungsdauer: 5 Std. Kein Destillationsrückstand. Destilliert ohne Kolonne. Sdp. 238°/740 mm. Ausbeute 20 g. Diese 20 g werden 5 Std. mit 50 cm³ 85-proz. Schwefelsäure bei 30 bis 50° verrührt, dann in Eis gegossen, abgenutscht, mit dest. Wasser kongoneutral gewaschen, mit verd. Sodalösung heiss gelöst, filtriert, mit Salzsäure gefällt, wieder abgenutscht, dann gewaschen und getrocknet. Weisses Pulver vom Smp. 243—245° (im geschlossenen Röhrchen); Misch-Smp. mit authentischer p-Chlorbenzolsäure ebenso. Ausbeute 13 g (95% d. Th.).

Tabelle, Beispiel 7: 30 g Brombenzol, in 120 cm³ Tetrachlorkohlenstoff, werden wie in Beispiel 1 chloriert und aufgearbeitet. Die Dunkelfärbung durch Brom tritt nach 2 Min. langsam ein und ist nach 30 Min. sehr intensiv. Chlorierungsdauer: 3 Std. Destillation durch eine kleine Widmer-Kolonne. Sdp. 130°/740 mm. Ausbeute 14,5 g (68% d. Th.). Nach dem Abdestillieren des Chlorbenzols wird die Kolonne entfernt und der Rückstand weiter geheizt. Bei einer Badtemp. von 200° entwickeln sich Bromdämpfe, und der Rückstand verharzt, ohne dass etwas destilliert.

Tabelle, Beispiel 8: 30 g 1,1-Di-(p-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan vom Smp. 141—142° werden in 90 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und wie in Beispiel 1 chloriert. Die Bromentwicklung kommt sehr rasch in Gang. Nach 6stündigem langsamem Chlorieren ist die Lösung beinahe farblos. Nach dem Luftdurchsaugen destilliert man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den öligen Rückstand zweimal aus absolutem Äthanol um. Smp. 92—92,5°; Misch-Smp. mit reinem 1,1-Di-(p-chlorphenyl)-1,2,2,2-tetrachloräthan, hergestellt nach Grummitt et al.¹⁾, 92°. Ausbeute 22,5 g (85% d. Th.).

Zur weiteren Sicherstellung der (anstelle des erwarteten 1,1-Di-(p-bromphenyl)-1,2,2,2-tetrachloräthans) erhaltenen Verbindung wurde ein Teil nach Walton²⁾ durch

¹⁾ O. Grummitt, A. Buck & A. Jenkins, Am. Soc. **67**, 155 (1945).

²⁾ W. L. Walton, Am. Soc. **69**, 1544 (1947).

FeCl_3 -Umlagerung und nachfolgende Hydrolyse in p,p'-Dichlorbenzil umgewandelt, wobei Smp. und Misch-Smp. wiederum übereinstimmten. Wie wir zusätzlich fanden, kann das 1,1-Di-(p-chlorphenyl)-1,2,2,2-tetrachloräthan in einem Arbeitsgang umgelagert und verseift werden nach folgendem Ansatz. 6 g des nach obigem Verfahren (eingangs Beispiel 8) hergestellten 1,1-Di-(p-chlorphenyl)-1,2,2,2-tetrachloräthans werden mit 60 cm³ Eisessig und 15 cm³ Wasser im Bombenrohr 2 Tage auf 165–168° gehalten, dann mit Wasser auf der Nutsche gewaschen, bei 100° getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. Smp. 199–199,5°, Misch-Smp. mit p,p'-Dichlorbenzil 199°. Ausbeute 2,75 g (65% d. Th.).

Herstellung von p,p'-Dichlorhydantoin: Zu 2 g p,p'-Dichlorbenzil, in 150 cm³ kochendem absolutem Äthanol aufgeschlämmt, gibt man eine Lösung von 0,34 g Natrium in 5 cm³ abs. Äthanol und gleich hinterher 0,73 g feingepulverten Harnstoff. Nachdem man möglichst rasch 130 cm³ Äthanol abgedampft und die konzentrierte Lösung noch 2½ Std. am Rückfluss gekocht hat, giesst man in 250 cm³ Wasser, filtriert von schleimigen Nebenprodukten und leitet in das Filtrat CO_2 . Nach dem Absaugen kristallisiert man aus Äthanol um und erhält Kristalle, die wie Griesszucker aussehen. Smp. 322°, ab 270° Umwandlung in rhombische Prismen. Ausbeute 1,6 g (69,6% d. Th.). Zur Analyse wurde 3 Std. bei 90° und 0,001 Torr getrocknet.

3,682 mg Subst. gaben 0,283 cm³ N_2 (24°; 732 mm)

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ Ber. N 8,72% Gef. N 8,51%

Tabelle, Beispiel 9: 8,1 g 1,1-Di-(p-bromphenyl)-2,2-dichloräthylen vom Smp. 120° (hergestellt aus 1,1-Di-(p-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan durch Kochen mit äthanolischem Kaliumhydroxyd) werden in 35 cm³ Tetrachlorkohlenstoff nach Beispiel 1 chloriert. Nach 10 Min. tritt Brom auf. Chlorierungsdauer 3 Std. Ist der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert, so wird das zurückbleibende Öl aus absolutem Äthanol zweimal umkristallisiert. Smp. 92–92,5°, Misch-Smp. mit 1,1-Di-(p-chlorphenyl)-1,2,2,2-tetrachloräthan 92°. Ausbeute 7 g (90% d. Th.).

Orientierende Chlorierungsversuche mit Sulfurylchlorid. 19,1 g p-Chlorbrombenzol vom Smp. 65° werden mit 40 g Sulfurylchlorid und 1 g Benzoylperoxyd im Infrarotbad 18 Std. unter schwachem Rückfluss gehalten. Nach 2 Std. füllt sich die Apparatur mit roten Bromdämpfen, ohne dass jedoch nennenswerte Brommengen durch das auf dem Kühler aufgesetzte Chlorcalciumrohr entweichen. — Man giesst auf Eis, zersetzt langsam mit Ammoniak, nimmt in Chloroform auf, wäscht mit Wasser neutral, trocknet und destilliert sorgfältig durch eine kleine Widmer-Kolonne. Man erhält als Vorlauf nur ca. 5% der erwarteten Menge an p-Dichlorbenzol.

Bei der Wiederholung des gleichen Ansatzes, jedoch unter Zusatz von 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und 18stündigem Rückfluss, Aufarbeitung wie oben beschrieben, und zweimaligem Fraktionieren durch eine kleine Widmer-Kolonne erhält man 5,3 g p-Dichlorbenzol (Sdp. 172–178°, Smp. 50–51°), während als nächste Fraktion zwischen 180–192° ein Gemisch von p-Dichlorbenzol und p-Chlorbrombenzol übergeht, das nur sehr schwierig und verlustreich zu trennen ist.

Mit Tetrachlorkohlenstoff als Radikal-förderndes Mittel entstehen demnach mindestens 36% der theoretisch zu erwartenden Menge an p-Dichlorbenzol.

Zusammenfassung.

Ausgehend von der Beobachtung, dass im 1,1-Di-(p-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan bei der Chlorierung mit lichtaktiviertem Chlor die kerngebundenen Bromatome durch Chlor ersetzt werden, wird an einfachen Beispielen aus der aromatischen Reihe gezeigt, dass diese Substitution eine allgemeine Erscheinung ist, falls Chlor in Radikalform verwendet wird.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.