

여러 종류의 할로젠 화합물과 고분자량 파라핀계 탄화수소의 염소화에서 생기는 이성질화에 관한 연구

弓 履 煥
한국화학연구소
(1988. 3. 16 접수)

Isomer Formation in the Chlorination of Highmolecular Paraffinic Hydrocarbons by Various Halogenating Agents

Li-Hoan Kung

Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received March 16, 1988)

요 약. *n*-Heptane, *n*-Octane, *n*-Decane, 2, 3-Dimethyl Butane 을 chlorination agent 인 *N*-chlorosuccinimide, *tert*-Butylhypochloride, Trichloromethanesulfonylchloride, Carbontetrachloride Trichloromethanesulfonyl chloride, Phosphorous pentachloride Chlorine 등으로 benzene 또는 CS₂ 용매중에서 염소화시킬때 생기는 Mono-chloro alkane 의 이성질화 혼합물을 정량적으로 고찰하였다. 여기에서 파라핀계 탄화수소의 치환 비율에 대한 지금까지 알려진 사실과 일치하지 않는 놀라운 이성질화 분포(Isomerization distribution)를 확립하였다. 이러한 결과는 극성효과를 갖는 공격하는 라디칼의 free energy, 그리고 alkane 의 개개의 수소 원자가 지니는 여러가지 서로다른 C-H bond 해리에너지의 상호작용을 통하여 얻어졌다.

ABSTRACT. The chlorination of C₇H₁₆, C₈H₁₈, C₁₀H₂₂, and (Me₂CH)₂ with *N*-Chlorosuccinimide, *tert*-BuOCl, CCl₃SO₂Cl, CCl₄, CCl₃SO₂Cl, PCl₅, and Cl₂ in C₆H₆ or CS₂ which both form loose complexes with Cl₂ atoms yielded mixts. of isomeric monochloroalkanes which were analyzed quant. An isomer ratio differing from that known for the substitution of paraffinic hydrocarbons was observed. The isomer distribution observed is the result of the combined effects of the differing C-H disocn. energies of the different types of H atoms of the alkane and of the free energy of the attacking radical with polar effects of the attacking radical as well as of the hydrocarbon.

서 론

염소를 이용한 파라핀계 탄화수소의 염소화 반응에서는 이론적으로 가능한 모든 이성질체의 monochloride 가 생성된다. 이는 수소원자의 숫자와 primary(1°): secondary(2°): tertiary(3°) carbon hydrogen 의 비율이 1:3.3:4.4로 각각 주어진 경우의 상대적인 반응속도에 기인한다¹. 이러한 비율은 UV(자외선)를 통한 측정에 의한

것은 아니고 압력이 필요한 기상반응(gas reaction)에 의하여 변화되는 것도 아니다. 다만 온도 및 benzene 또는 CS₂ 같은 특정용매를 사용할 경우 염소원자와 용매간의 π -complex 형성이 많은지 적은지에 따라 그 영향이 미칠수 있다². 용매의 농도와 관련되는 *n*-alkane 의 염소화 반응은 benzene 을 용매로 사용할 경우 1° 수소: 2° 수소의 상대적 반응도가 약 1:6 인데 반하여 같은 조건에서 용매로서 CS₂ 를 사용한 경우 1:29

로 나타났다^{2b}.

Tert-Butylhypochloride^{3a~b}, Trichloromethane sulfonylchloride^{4a~b}, Carbontetrachloride⁵ Trichloromethanesulfonylchloride⁶, Phosphorous pentachloride⁷ 등과 같은 특정한 chlorination agent 을 이용한 파라핀계 탄화수소의 penta 염소화 반응에서도 2° 위치에 수소원자가 1:3이 넘는 비율로 치환된 것도 알아내었다. 이러한 모든 실험에서는 우선적으로 저분자량의 파라핀계 탄화수소 또는 cycloalkane 의 염소화 반응을 취급하였고, 고분자량 n-alkane 의 모든 2급 수소원자가 Cl₂ 를 이용한 위치에 대한 치환이 적절한 것인지에 대하여는 실험에 의하여 밝혀지지 않았다. 따라서 우리는 n-heptane, n-octane, n-decane, 2,3-dimethyl butane 의 앞서 서술한 시약들과의 염소화에서 얻어진 monochloroalkane 이 이성질체 혼합물의 조성을 연구하였다.

n-Decane 까지에 해당되는 n-alkane 의 염소화 생성물을 분석하기 위하여 GC 를 이용하여 chloroalkane 이성질체 혼합물을 확인하였다^{8a~b}.

실 험

40×4cm quartz tube 를 Cl₂-N₂ gas mixture 로 통과 시킨후 그안에 적당한 탄화수소 n-heptane, n-octane, n-decane, 2,3-dimethyl butane 을 CCl₄, CS₂, C₆H₆ 같은 용매와 함께 또는 용매없이 넣고 교반하면서 UV lamp 를 방사시킨다. radical 음반이므로 산소가 존재하면 polymerization 이 어산소를 없애기 위해 N₂ gas 통과시킨다. 그리 되고 반응이 끝난후 부산물로 얻어지는 HCl 을 없

애기 위해 N₂ gas 를 통과시킨다. 그러면 남아있는 mixture 들은 할로젠화된 화합물들로서 이것들을 silica gel 위에 놓고 pentane 으로 washing 한다. 분자량의 크기에 의해서 mono-halide 가 씻겨나오고 이것을 GC 로 찍어 정량적으로 이성질화 현상을 알아낸다. Straight-chain paraffin 들은 N-chloro 또는 N-bromosuccinimide 들에 의해서 할로젠화되고, 또 isomeric haloparaffin (XR) 들은 Ucon LB 550X Goray column (200m × 0.5mm inner diam)에 의해서 분리되었다.

이 기기는 carrier gas 로서 He (4.5ml/min) 을 사용하는 flame-ionization detector 를 갖고 있다. 몇가지 haloparaffin 의 column 및 detector 의 온도, flasher 의 온도를 살펴보면 다음과 같다.

- ClC₇H₁₅ : 70°C, 170°C BrC₇H₁₅ : 90°C, 170~5°C
- ClC₈H₁₇ : 90°C, 175~9°C BrC₈H₁₇ : 90°C, 230°C
- ClC₁₀H₂₁ : 120°C, 232°C

실험 결과

· Element chlorine 을 이용한 파라핀계 탄화수소의 염소화 quartz tube 안에 n-heptane, n-octane, n-decane 각 1mole 을 넣고, 0.2mole N₂ 을 통과시킨후 0.1mole Cl₂ 로 1시간 반응시킨다.

이 반응의 반응 mechanism 은 다음과 같다.

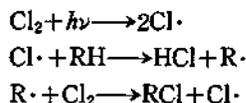


Table 1. The composition of monochloride isomers gained from chlorination reaction of n-heptane, n-octane and n-decane under uv irradiation by element chlorine

No.	Alkane	Temp. (°C)	% x-chloro-n-alkane				Relative reactivity	
			1-	2-	3-	4-	5-	Hprim/Hsec
1	n-Heptane	20	14.9	35.2	33.3	16.6	—	1:3
2	n-Octane	-20	14.3	30.8	28.8	26.0	—	1:3
3	n-Octane	20	14.3	30.4	28.4	26.7	—	1:3
4	n-Decane	-10	12.5	22.7	22.0	22.1	20.9	1:3
5	n-Decane	20	12.6	23.0	22.4	21.2	20.8	1:3
6	n-Decane	98	12.5	22.3	22.2	21.6	21.3	1:3

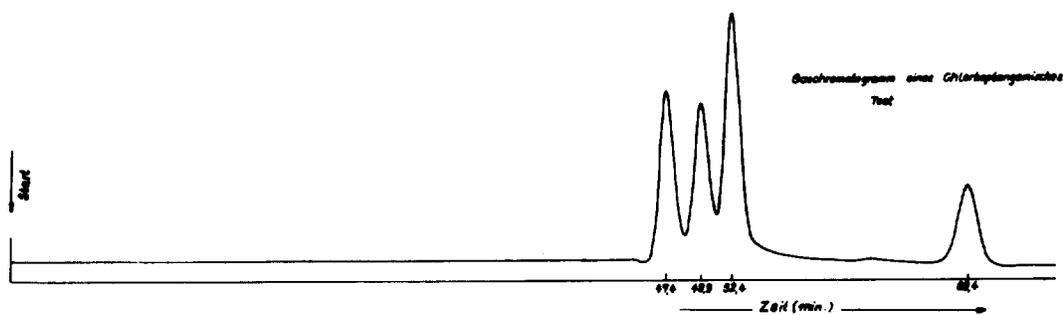


Fig. 1. Chromatogram of monochloro-*n*-heptane isomer mixtures gained from chlorination reaction of *n*-heptane by element chlorine.

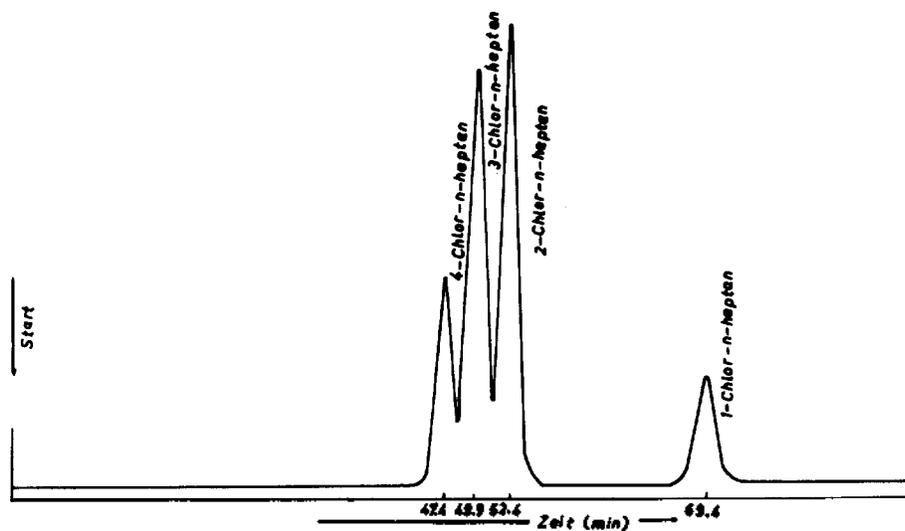


Fig. 2. Gas chromatogram of chloro-*n*-heptane testmixture.

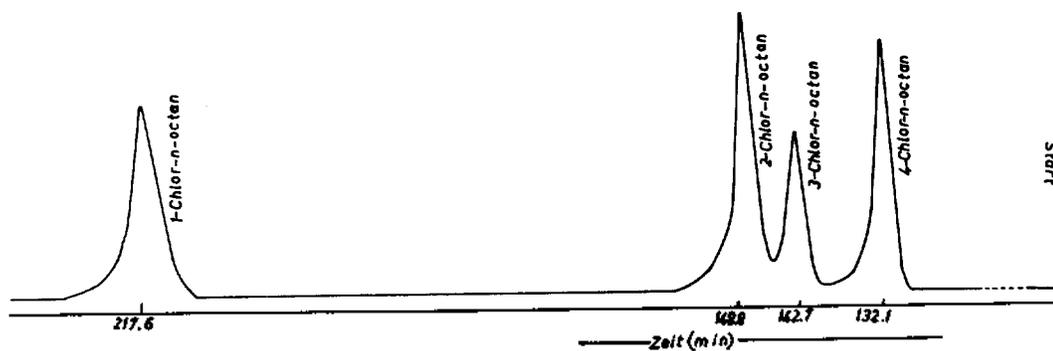


Fig. 3. Gas chromatogram of chloro-*n*-octane testmixture.

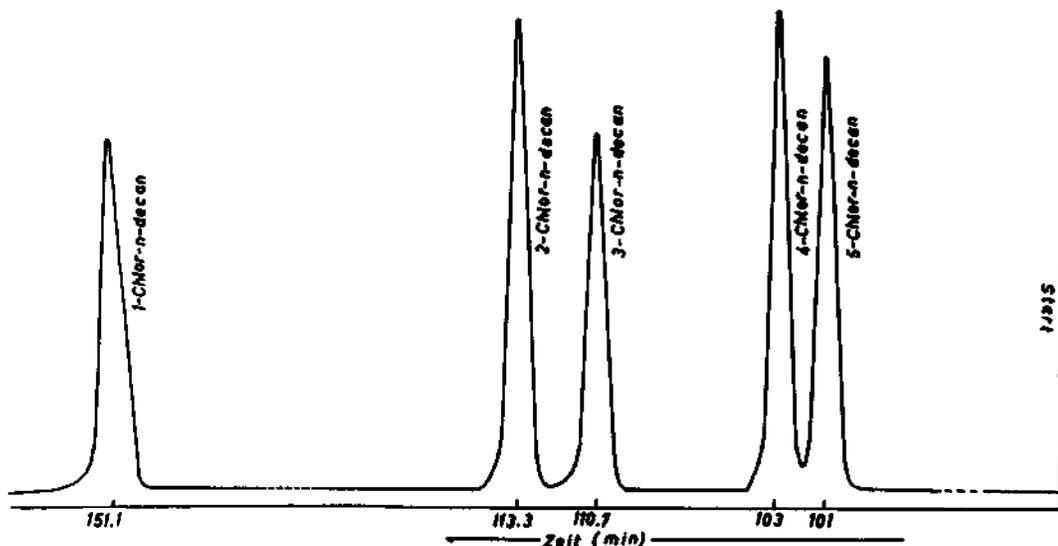


Fig. 4. Gas chromatogram of chloro-*n*-decane testmixture.

다음 Table 1.에 염소화물 이용한 *n*-heptane, *n*-octane 및 *n*-decane의 보통 염소화 반응에서 생성되는 monochloroalkane 이성질체 혼합물의 조성을 비교하였다.

염소화 생성물을 GC법으로 분석하여 처음으로 알아낸 사실은 무용매상에서 Cl₂에 의한 *n*-alkane의 치환반응에서 외각의 -CH₂기의 수소 원자의 치환은 매우 적으나 분명히 알 수 있었고, 분자의 안쪽으로 들어갈수록 -CH₂기의 염소치환은 점점 감소하게 됨을 알았다.

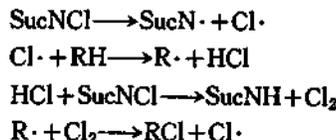
Fig. 1~4는 Table 1에 나와있는 각 monochloroalkane isomer의 GC chromatogram이다.

N-chlorosuccinimide를 이용한 파라핀계 탄화수소의 염소화

n-octane, *n*-decane 각 1mole을 0.1mole Succinyl chloride를 이용하여 염소화시킨다. 이때 개시제로

는 0.5mole Benzoyl peroxide를 사용하며 98°C까지 서서히 가열하여 98°C에서 1시간 30분동안 반응시킨다. 파라핀계 탄화수소의 *N*-chlorosuccinimide에 의한 염소화 반응은 여러학자들에 의하여 radical reaction, 즉 free chlorine radical에 의하여 반응이 개시됨이 확인되었다^{10a-c}.

N-chlorosuccinimide는 다음의 반응식에서 보는 바와같이 반응 혼합물중에 존재하는 일정한 양의 대단히 적은 free chlorine radical을 가지고 있다.



Element chlorine과 *N*-chlorosuccinimide을

Table 2. The composition of monochloride isomers gained from chlorination reaction of *n*-octane and *n*-decane by *N*-chlorosuccinimide

No.	Alkane	% <i>x</i> -chloro- <i>n</i> -alkane					Relative reactivity	
		1-	2-	3-	4-	5-	Hprim/Hsec	
7	<i>n</i> -Octane	15.0	30.9	28.5	25.4	—	1 : 3	
8	<i>n</i> -Decane	11.0	23.0	22.5	22.2	21.3	1 : 3	

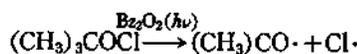
이용한 파라핀계 탄화수소의 *n*-alkane의 염소화에서 1°H, 2°H의 상대적 반응속도는 똑같이 모두 1 : 3이다. Černý와 Hajek^{3b}은 *N*-chlorosuccinimide에 의한 hexane의 염소화에서 다만 2°H의 염소화 반응물만을 얻었다. 이 실험은 hexane의 정확한 염소화 반응에서 얻은 결과가 못된다. Table 2는 계속해서 염소화 반응시 2°H의 반응생성물이 약간 많은 것을 보여준다. 그리고 또한 분자의 안쪽으로 들어갈수록 염소치환 반응성은 점차로 감소하게 됨을 보여주고 있다.

n-Octane, *n*-Decane을 *N*-bromosuccinimide로 브롬화 할때는 다만 secondary bromoalkane만이 생성된다는 것을 실험에서 보여주고 있다^{11a-c}. 브롬화 생성물의 GC에서는 primary bromoalkane의 흔적을 찾을 수 있다. 이러한 사실은 이 반응이 alkane과 *N*-chlorosuccinimide같은 라디칼 반응이 아니라는 것을 보여준다. 그렇지 않으면 염소화, 브롬화 반응에서 1°H/2°H의 상대적 반응속도의 비율은 두반응에서 모두

같아야만 한다.

·Tert-butylhypochloride(hypobromide)에 의한 파라핀계 탄화수소의 염소화(브롬화)

5mole Bz₂O₂를 개시제로하여 *n*-heptane, *n*-octane, *n*-decane 각 1mole을 0.1mole의 *tert* BuOCl(*tert*-BuOBr)를 98°C에서 한방울씩 떨어뜨린다. *Tert*-butyl hypochloride에 의한 파라핀계 탄화수소의 염소화반응을 radical reaction으로 이루어진다.^{3a-b}



Element chlorine과 마찬가지로 2° hydrogen에 우선적으로 염소치환 반응이 일어난다. Walling과 Jacknow^{3a}는 40°C에서 butane을 염소화할때 1°H과 2°H의 상대적인 치환비율은 1 : 8로 됨을 발표하였다. 그러나 우리는 *n*-Heptane, *n*-Octane, *n*-Decane을 40~45°C에서 염소화할

Table 3. The composition of monochloride isomers gained from chlorination reaction of *n*-heptane, *n*-octane and *n*-decane by *tert*-butylhypochloride

No	Alkane	Initiator	Reaction		% <i>x</i> -chloro <i>n</i> -alkane					Relative reactivity Hprim/Hsec
			(°C)	(min)	1-	2-	3-	4-	5-	
9	<i>n</i> -Heptane	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂ (5 Mol)	98	60	8.9	44.9	32.0	14.9	—	1 : 6
10	<i>n</i> -Heptane	<i>hν</i>	0	40	6.4	45.3	33.8	14.1	—	1 : 9
11	<i>n</i> -Heptane	<i>hν</i>	20	40	10.5	40.7	32.3	14.9	—	1 : 5
12	<i>n</i> -Heptane	<i>hν</i>	45	40	12.6	38.4	34.2	14.6	—	1 : 4
13	<i>n</i> -Heptane	<i>hν</i>	60	40	13.4	37.9	33.6	15.0	—	1 : 4
14	<i>n</i> -Heptane	<i>hν</i>	98	30	13.5	39.4	32.7	14.4	—	1 : 4
15	<i>n</i> -Octane	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂ (5Mol)	98	20	8.2	39.7	27.5	24.6	—	1 : 6
16	<i>n</i> -Octane	<i>hν</i>	0	50	5.3	42.2	27.9	24.5	—	1 : 9
17	<i>n</i> -Octane	<i>hν</i>	20	40	6.3	38.2	28.7	26.2	—	1 : 7
18	<i>n</i> -Octane	<i>hν</i>	45	30	11.6	37.2	26.5	24.7	—	1 : 4
19	<i>n</i> -Octane	<i>hν</i>	60	20	11.4	37.3	26.5	24.6	—	1 : 4
20	<i>n</i> -Octane	<i>hν</i>	98	20	11.7	36.4	26.6	25.1	—	1 : 4
21	<i>n</i> -Decane	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂ (5 mol)	98	40	6.0	29.5	21.6	21.6	21.3	1 : 5
23	<i>n</i> -Decane	<i>hν</i>	20	60	5.5	29.1	23.1	21.2	21.1	1 : 6
24	<i>n</i> -Decane	<i>hν</i>	40	40	7.2	27.5	22.3	22.0	21.0	1 : 5
25	<i>n</i> -Decane	<i>hν</i>	60	30	8.5	28.2	21.8	21.4	21.2	1 : 4
28	<i>n</i> -Decane	<i>hν</i>	98	30	9.0	27.4	21.7	21.3	21.5	1 : 4

Table 4. The composition of monobromide isomers gained from bromination reaction of *n*-heptane by *tert*-butylhypobromide

No	Initiator	Reaction		% <i>x</i> -Bromo <i>n</i> -heptane				Relative reactivity Hprim: Hsec
		Temp(°C)	Time(min)	1-	2-	3-	4-	
27	<i>hν</i>	0	90	3.4	45.9	34.5	15.4	1 : 17
28	<i>hν</i>	20	60	4.5	46.7	34.3	14.5	1 : 13
29	<i>hν</i>	40	60	5.0	45.8	34.7	14.4	1 : 11
30	<i>hν</i>	60	60	6.5	44.6	33.6	15.2	1 : 9
31	<i>hν</i>	98	40	7.7	44.2	33.0	14.9	1 : 7
32	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂ (5 Mol)	98	40	6.7	44.3	34.0	15.0	1 : 9

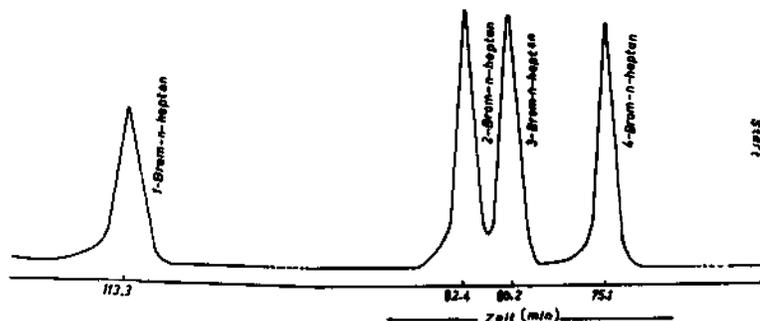


Fig. 5. Chromatogram of bromo-*n*-heptane testmixture.

때 1°H과 2°H의 치환비율이 1 : 4~1 : 5로 됨을 확인 하였다.

GC 분석결과 *n*-alkane을 *tert*-butylhypochloride로 반응시킬때 형성되는 secondary alkyl chloride는 2°H에 우선적으로 많이 생기는 것을 보여 주었다. 그리고 치환비율은 분자의 안쪽으로 들어갈수록 점점 감소하는데 그 차이는 거의 무시할 정도이다. 따라서 파라핀계 탄화수소의 분자 안쪽에 붙은 2°H는 치환반응 비율이 거의 일정하게 된다.

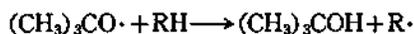
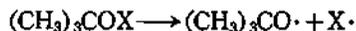
Table 3은 *n*-heptane, *n*-octane, *n*-decane을 *tert*-butyl hypochloride로 반응시킬때 1°H, 2°H의 염소치환 비율은 온도에 의존하고 있음을 종합적으로 보여주고 있다. 그리고 우리의 실험도 특별히 온도에 의존하고 있음을 보여주고 있다(Table 3의 실험 9, 14, 15, 20, 21, 26).

만일 2,3-dimethylbutane을 *tert*-butylhypochloride로 64°C에서 benzoylperoxide initiator

를 사용하여 반응시킨다면 그때의 반응비율은 1°H, 3°H의 비율이 1 : 7이고, UV-light을 사용했다면 1 : 3으로 됨을 발견하였다(Table 11 실험 95, 96).

Table 4는 *n*-heptane을 *tert*-butylhypobromide로 반응시킬때 생성되는 isomer 등을 보여주고 있다¹².

이것은 *n*-Heptane을 *tert*-butylhypochloride로 염소화시킬때와 비교해보면 *tert*-butylhypobromide로 브롬화시킬때 1°H의 치환비율이 chlorination보다 낮다는 것을 보여준다.



이 반응은 *tert*-butyloxy radical 반응이 아니므로 *tert*-butyloxy radical과 bromo radical이 서로 분리되지 않고 매우 약하게 π -complex을 형성하고 있으므로 activity가 낮아 C-H 해리에너

지가 약한 2°H을 더 많이 공격하여 치환반응이 일어나게 되는 것을 보여 준다. 그렇지 않으면 *n*-alkane을 *tert*-butyl-hypohalide로 염소화(브롬화) 시킬때 생성되는 isomerization과 같아야 한다.

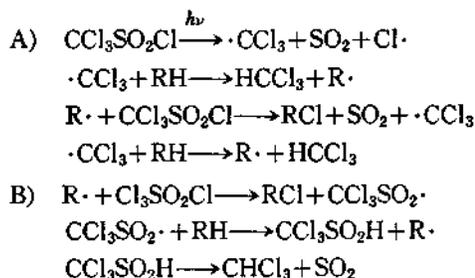
Tert-butylhypochloride에서 생성되는 chloro atom은 2°H뿐만 아니라 1°H도 공격한다. 그러나 *tert*-butylhypo bromide에서 생성되는 bromo atom은 낮은 reactivity를 가지고 있기 때문에 2°H만을 공격하게 된다. 그렇기 때문에 1°H의 치환에 있어서는 *tert*-butylhypochloride의 염소화 반응이 *tert*-butylhypobromide의 브롬화 반응보다 더 크다.

Trichloromethanesulfonylchloride에 의한 파라핀계 탄화수소의 염소화 *n*-heptane, *n*-octane, *n*-decane 각 1mole을 5mole Bz₂O₂을 개시제로 하여 98°C에서 0.1mole CCl₃SO₂Cl로 반응시킨다.

Trichloromethanesulfonylchloride에 의한 파라핀계 탄화수소의 염소화는 오래전에 알려졌다^{46b}. 2°H는 1°H보다 selectivity가 높아 2°H이 1°H보다 먼저 염소화되고 분자의 밖으로 나와있는 -CH₂ group에 염소화가 우선적으로 되는 것이 알려졌다. 세번째 탄소원자 부터는 염소

치환이 일정하게 이루어진다. 분자의 안쪽으로 들어갈수록 염소치환이 감소하게 되는 것을 무시해서는 안된다. 분자량이 커질수록 1°H, 2°H의 치환비율에 약간의 변동이 있다(Table 5)

이 반응의 reaction mechanism은 다음과 같다.



·CCl₄와 CCl₃Br을 이용한 파라핀계 탄화수소 염소화(브롬화)

n-heptane, *n*-octane, *n*-decane 각 1mole을 5mole Bz₂O₂ 개시제 존재하에서 0.1mole CCl₄로 98°C에서 9시간 반응시킨다. 이 반응의 반응 mechanism은 다음과 같다.

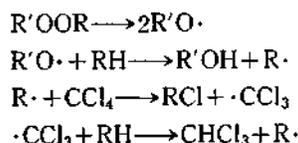


Table 5. The composition of monochloride isomers gained from chlorination reaction of *n*-heptane and *n*-decane in the presence of peroxide by trichloromethanesulfonylchloride

No	Alkane	RXN. Time(hν)	% <i>x</i> -chloro --alkane					Relative reactivity Hprim/Hsec
			1-	2-	3-	4-	5-	
33	<i>n</i> -Heptane	3	1.8	50.3	32.0	15.8	—	1 : 33
34	<i>n</i> -Octane	8	1.9	42.0	30.0	25.9	—	1 : 27
35	<i>n</i> -Decane	7	1.7	32.9	22.3	22.0	21.8	1 : 22

Table 6. The composition of monochloride isomers gained from chlorination reaction of *n*-heptane, *n*-octane and *n*-decane in the presence of peroxide by CCl₄

No	Alkan	% <i>x</i> -Chloro- <i>n</i> -alkane					Relative reactivity Hprim/Hsec
		1-	2-	3-	4-	5-	
36	<i>n</i> -Heptane	1.9	48.9	35.0	14.0	—	1 : 32
37	<i>n</i> -Octane	1.8	41.8	30.4	26.0	—	1 : 27
38	<i>n</i> -Decane	1.8	31.9	22.7	22.0	21.6	1 : 20

CCl₄에 의한 염소화 반응에서 생기는 isomerization은 trichloromethanesulfonylchloride에 의한 염소화의 isomerization과 같다.

Table 6은 CCl₄에 의한 염소화 isomerization을 나타낸 것이다. Table 5와 비교하면은 두 반응의 isomerization이 모두 같은것을 알수 있다. 따라서 두 반응 모두 ·CCl₃ radical에 의해서 이루어짐을 알 수 있다. 이것은 두 반응의 relative reactivity가 같기 때문에 일어나는 현상이다.

CCl₃Br을 bromination agent로 사용했을때도 isomerization결과는 같다¹³.

Chambers와 Ubbelohde¹⁴는 propane<n-Butane<n-Pentane<n-Hexane 등 chain이 길어질수록 reactivity가 증가하는 것을 알아 내었고, 우리들도 n-alkane(C₇-C₁₀)을 trichloromethanesulfonylchloride, CCl₄로 염소화시킬때 그들과 같은 결과를 얻었다. n-Heptane, n-Decane을 element chlorine으로 염소화할때 얻어지는 1°H/2°H의 reactivity는 변하지 않는다⁹.

n-Heptane을 CCl₃Br (CCl₄에 의한 염소화와 반응조건이 같다)으로 브롬화할때 얻어지는 isomerization은 다음과 같다. 즉 1-Bromo-n-heptane 1.9%, 2-Bromo-n-heptane 50.1%, 3-Bromo-n-heptane 33.5%, 4-Bromo-n-heptane 14.

5%이다. 이것은 상대적 반응성이 CCl₃SO₂Cl과 CCl₄에 의한 n-heptane의 염소화 반응에서 생성되는 치환비율과 거의 유사하다.

·용매안에서 element chlorine에 의한 파라핀계 탄화수소의 염소화

n-heptane, n-Octane, n-decane 각 1mole을 0.2mole의 Cl₂ (n-decane인 경우는 0.1mole Cl₂)를 사용하여 20°C에서 1시간 동안(n-decane인 경우는 30분) 다양한 용매하에서 UV를 방사하였다.

Benzene, CS₂와 같은 용매안서 element chlorine에 의한 염소화반응은 위에서 언급한 halogenation agent의 2°H에 대한 높은 selectivity를 그대로 가지고 있다². 그 원인은 chlorine atom이 용매와 π-complex를 형성하여 chlorine atom의 activity가 감소하기 때문이다².

용매 존재하에서 n-alkane을 element chlorine으로 광을 이용해서 염소화할때 2°H의 높은 selectivity를 얻는 반면에 첫번째 -CH₂ group에로의 치환율은 조금 낮은것을 볼 수 있다.

CCl₄ 용매로 사용할때 chlorine atom과는 상호작용이 발생하지 않았고, 1Mole % I₂용액이 들어있는 CCl₄ 용매를 사용하여 염소화시킬때 alkane의 수소원자의 reactivity는 변하지 않는

Table 7. The composition of monochloride isomers gained from chlorination reaction of n-heptane, n-octane and n-decane under uv irradiation in various solvent

No	Alkane	Solvent (Mol)	% x-Chloro-n-alkane					Relative reactivity Hprim/Hsec	
			1-	2-	3-	4-	5-		
39	n-Heptane	CCl ₄	1	15.8	34.8	33.0	16.2	—	1 : 3
40	n-Heptane	C ₆ H ₆	1	11.8	34.5	36.5	17.8	—	1 : 5
41	n-Heptane	C ₆ H ₆	3	4.2	35.9	42.2	17.8	—	1 : 14
42	n-Heptane	CS ₂	1	7.2	34.5	39.2	19.0	—	1 : 8
43	n-Heptane	CS ₂	3	1.9	34.3	44.0	19.9	—	1 : 31
44	n-Octane	CCl ₄	1	13.4	32.0	28.0	26.5	—	1 : 3
45	n-Octane	C ₆ H ₆	1	9.5	31.0	31.7	27.6	—	1 : 5
46	n-Octane	CS ₂	1	7.0	32.0	33.0	28.0	—	1 : 8
47	n-Decane	CCl ₄	1	11.0	24.0	22.0	21.5	21.5	1 : 3
48	n-Decane	C ₆ H ₆	1	7.5	21.3	24.0	24.0	23.0	1 : 5
49	n-Decane	CS ₂	1	5.1	21.7	24.3	24.5	24.0	1 : 7
50	n-Heptane	CCl ₄	3	14.2	33.4	37.4	15.0	—	1 : 3

+0.03 Mol I₂

다. (Table 7 실험 50).

분자의 밖에 있는 수소원자들의 치환반응은 다른 수소 원자들의 치환반응과 비교해서 반응성에서 약간의 손해를 보게 된다.

N-chlorosuccinimide 에 의한 염소화 반응은 free chlorine 을 통해서 치환반응이 일어난다. 그러나 용매를 사용했을때는 반응에 영향을 미칠 수 있다 (Table 8).

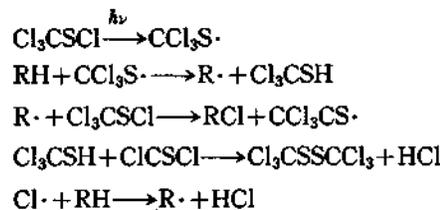
$\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, *tert*-butylhypochloride 에 의한 염소화 반응은 용매에 영향을 받지 않는다 (Table 8)^{3a}.

· Trichloromethan sulfenyl chloride 에 의한 파라핀계 탄화 수소의 염소화

n-heptane, *n*-octane, *n*-decane 각 1.0mole 을 용매존재 또는 용매없이 Bz_2O_2 UV irradiation 을 개시제로하여 0.1mole 의 CCl_3SCI 로 반응시

킨다.

이 반응의 reaction mechanism 은 다음과 같다.



n-alkane 의 보통의 2°H 는 높은 selectivity 를 가지고 있으나 다른 종류의 수소 원자들과 비교해서 C-2-methylene group 의 수소원자는 $\text{Cl}_3\text{C-SCl}$, PCl_5 로 염소화 반응을 시킬때 놀라울 정도로 낮은 selectivity 를 가지고 있다.

최근에 kloosterziel⁶ 은 *n*-alkane 및 cyclohexane cyclopentane, 2,3-dimethylbutane 을 0°C 에

Table 8. The composition of monochloride isomers gained from chlorination reaction of *n*-heptane, *n*-octane and *n*-decane in solvent* with various chlorination agent in the presence of peroxide

No	Alkane	Solvent	Chlorination agent	Reaction		% <i>x</i> -chloro <i>n</i> -alkane					Relative reaction Hpim/Hsec
				(°C)	(1hr)	1-	2-	3-	4-	5-	
51	<i>n</i> -Heptane	CCl_4	SucNCl [†]	98	2.5	15.4	38.4	31.9	14.2	—	1:3
52	<i>n</i> -Heptane	C_6H_6	SucNCl	88	0.8	13.2	34.7	36.8	15.2	—	1:4
53	<i>n</i> -Heptane	CS_2	SucNCl	62	24	8.0	34.0	38.2	18.6	—	1:7
54	<i>n</i> -Octane	CCl_4	SucNCl	98	5.5	13.5	30.7	29.4	26.2	—	1:3
55	<i>n</i> -Octane	C_6H_6	SucNCl	98	4.5	11.0	34.1	29.0	25.9	—	1:4
56	<i>n</i> -Octane	CS_2	SucNCl	93	24	6.8	31.5	34.5	27.1	—	1:7
57	<i>n</i> -Decane	CCl_4	SucNCl	98	4.5	10.8	23.2	21.8	21.6	22.5	1:3
58	<i>n</i> -Decane	C_6H_6	SucNCl	98	5.5	7.8	22.7	23.4	23.0	23.0	1:4
59	<i>n</i> -Decane	CS_2	SucNCl	98	16	5.0	22.2	24.4	24.6	24.3	1:6
60	<i>n</i> -Heptane	C_6H_6	$(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$	85	1	7.9	43.6	32.3	15.5	—	1:7
61	<i>n</i> -Heptane	CS_2	$(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$	62	1	7.8	41.0	35.3	15.2	—	1:7
62	<i>n</i> -Octane	C_6H_6	$(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$	70	1	7.4	39.5	28.4	24.7	—	1:6
63	<i>n</i> -Octane	CS_2	$(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$	70	1	7.0	40.4	28.0	24.5	—	1:7
64	<i>n</i> -Decane	C_6H_6	$(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$	85	0.7	7.4	27.2	21.6	21.9	21.8	1:5
65	<i>n</i> -Decane	CS_2	$(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$	78	1	7.1	28.3	21.3	21.5	21.4	1:5
66	<i>n</i> -Heptane	C_6H_6	$\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	88	0.3	1.9	49.5	34.7	13.2	—	1:32
67	<i>n</i> -Heptane	CS_2	$\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	76	0.3	1.6	49.0	35.1	14.3	—	1:37
68	<i>n</i> -Octane	C_6H_6	$\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	93	0.3	1.9	44.6	28.4	25.2	—	1:27
69	<i>n</i> -Octane	CS_2	$\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	92	0.4	1.6	43.6	28.3	25.5	—	1:32
70	<i>n</i> -Decane	C_6H_6	$\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	98	0.3	1.5	32.6	22.2	22.0	21.5	1:25
71	<i>n</i> -Decane	CS_2	$\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	98	0.3	1.3	32.8	22.1	21.8	22.0	1:29

* 일정한 반응조건 : 1 Mol *n*-Alkane, 1 Mole Solvent, [†]0.1 mole chlorination agent, Initiator: 5 Mol Bz_2O_2 .

Table 9. The composition of monochloride isomers gained from chlorination reaction of *n*-alkane by Cl₃CSCI.

No	Alkane	Initiator	Reaction		% <i>x</i> -Chloro- <i>n</i> -alkane					Relative reactivity Hprim/Hsec
			(°C)	(hr)	1-	2-	3-	4-	5-	
72	<i>n</i> -Heptane	<i>hν</i>	0	10	2.9	35.2	42.8	19.0	—	1 : 22
73	<i>n</i> -Heptane	<i>hν</i>	98	8	9.1	35.4	38.0	17.3	—	1 : 6
74	<i>n</i> -Heptane	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂ (5Mol)	98	6	8.4	36.1	39.4	16.0	—	1 : 7
75	<i>n</i> -Octane	<i>hν</i>	0	10	2.5	28.5	36.0	33.0	—	1 : 20
76	<i>n</i> -Octane	<i>hν</i>	20	10	3.4	29.8	35.4	31.0	—	1 : 14
77	<i>n</i> -Octane	<i>hν</i>	98	8	4.7	31.5	32.8	30.9	—	1 : 10
78	<i>n</i> -Octane	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂ (5 Mol)	98	6	6.0	31.0	32.0	31.0	—	1 : 8
79	<i>n</i> -Decane	<i>hν</i>	0	10	2.0	21.7	25.4	25.1	25.6	1 : 19
80	<i>n</i> -Decane	<i>hν</i>	98	8	4.0	23.7	24.6	24.0	23.5	1 : 9
81	<i>n</i> -Decane	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂ (5 Mol)	98	6	4.5	24.2	24.4	23.4	23.5	ν : 8
82	<i>n</i> -Heptane ^a	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂	85	7	6.7	36.4	38.8	17.9	—	1 : 8
83	<i>n</i> -Octane ^a	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂	95	7	5.7	30.4	32.9	30.6	—	1 : 8
84	<i>n</i> -Decane ^a	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂	85	7	4.0	22.7	23.9	24.7	24.4	1 : 9
85	<i>n</i> -Heptane ^b	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂	65	16	5.6	35.2	40.0	19.0	—	1 : 10
86	<i>n</i> -Octane ^b	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂	78	15	4.2	28.7	34.9	32.0	—	1 : 11
87	<i>n</i> -Decane ^b	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂	78	15	3.2	23.0	25.2	24.2	24.2	1 : 11
88	<i>n</i> -Octane ^c	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂	95	7	5.1	34.8	30.9	29.1	—	1 : 9

^a) Solvent; ^b) Solvent; ^c) Solvent;

서 Cl₃CSCI 로 염소화시킬 때 1°H : 2°H : 3°H 의 상대적 reactivity 가 1 : 32 : 110 으로 됨을 발표 하였다.

우리의 *n*-Heptane, *n*-Octane, *n*-Decane 에 대한 Cl₃CSCI 의 염소화 반응의 결과가 Table 9. 에 나타나 있다. 특별히 부가적으로 낮은 온도에서 염소화 반응이 진행될 때 분자의 밖에 있는 2°H 에 치환이 뚜렷하게 됨을 알 수 있었다. 이 반응의 isomerization 은 촉매 (benzoyl peroxide, UV light) 와 관계가 없다.

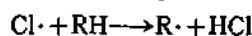
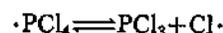
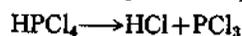
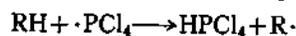
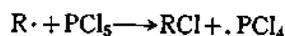
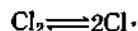
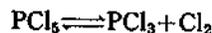
Benzene, CS₂ 같은 용매는 isomerization 에 영향을 미친다⁶. 특히 CS₂ 는 2°H 에 치환이 많이 된다 (Table 9 실험 85, 86, 87).

·PCl₅ 에 의한 파라핀계 탄화수소의 염소화 *n*-heptane, *n*-octane 각 1.0 mole 을 5mole Bz₂O₂ 존재하에서 0.1 mole PCl₅ 로 98°C 에서 9 시간 반응시킨다.

Table 10. Data gained from chlorination reaction of *n*-alkane, cyclohexane, cyclopentane and 2,3-dimethylbutane by Cl₃CSCI at 0°C

Hydrocarbon	1°H	2°H	3°H
<i>n</i> -pentane	1	32.2	—
cyclohexane	1	27.3	—
cyclopentane	1	24.1	—
2,3-dimethylbutane	1	—	112

이 반응의 reaction mechanism 은 Table 10 같다.



Wyman 과 그의 동료들은 파라핀계 탄화수소의 PCl_5 에 의한 염소화 반응을 발표하였다. 그러나 그들은 PCl_5 을 이용한 우리의 염소화 반응의 결과, 즉 2°H에 치환이 많이 되는 현상을

Table 11. The composition of monochloride isomers gained from chlorination reaction of *n*-heptane and *n*-octane in the presence of peroxide by PCl_5

No	Alkane	% <i>x</i> -Chloro-alkane				Relative reactivity Hprim/Hsec
		1-	2-	3-	4-	
89	<i>n</i> -Heptane	2.5	36.4	41.5	19.3	1 : 24
90	<i>n</i> -Octane	1.5	28.4	35.1	35.0	1 : 32

발견하지 못하였다.

·여러가지 chlorination agent에 의한 2,3-dimethyl butane의 염소화

2,3-Dimethyl butane 1.0mole을 0.1mole의 chlorination agent들로 반응시킨다.

여러가지 chlorination agent에 의한 2,3-dimethyl butane의 1°H, 3°H에 대한 염소화 치환 반응의 결과가 Table 12에 나타나 있다. UV light을 이용한 광화학적 element chlorine에 의한 염소화에서 상대적 반응성은 1°H : 3°H이 1 : 3이 됨을 발견하였다. 2,3-dimethyl-butane에 붙어있는 3°H은 다른 종류의 3°H에 비해

Table 12. The composition of monochloride isomers gained from chlorination reaction of 2,3-dimethyl butane by various chlorination agent

No	Chlorination agents	Initiator	Reaction (°C)	(hr)	Solvent (Mol)	% 1-Chloro 2,3-dimethyl butane	% 2-Chloro 2,3-dimethyl butane	Relative reactivity Hprim/Htert
91	Cl_2	$h\nu$	20	1	—	67.6	32.3	1 : 3
92	Cl_2	$h\nu$	20	1	CCl_4 1	67.8	32.2	1 : 3
93	Cl_2	$h\nu$	20	1	C_6H_6 1	40.5	59.4	1 : 9
94	Cl_2	$h\nu$	20	1	CS_2 1	26.3	73.7	1 : 17
95	$(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ (5 Mol)	64	0.75	—	46.3	53.8	1 : 7
96	$(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$	$h\nu$	64	0.75	—	67.1	32.8	1 : 3
97	$\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ (5 Mol)	64	14	—	1.5	98.5	1 : 390
98	CCl_4	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ (5 Mol)	64	9	—	1.7	98.3	1 : 350
99	CCl_3SCI	$h\nu$	0	9	—	12.0	88.0	1 : 44
100	CCl_3SCI	$h\nu$	50	9	—	22.4	77.6	1 : 21

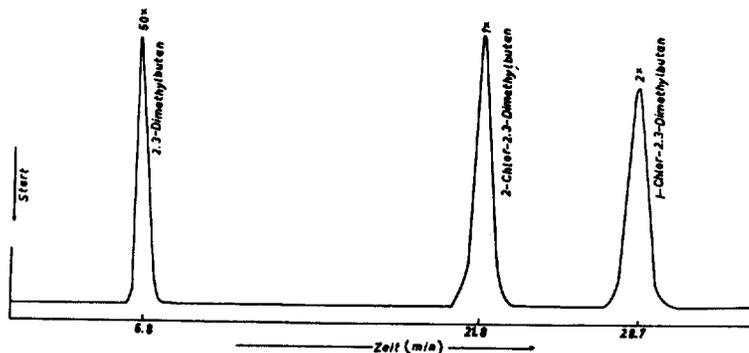


Fig. 6. Gas chromatogram of reaction product gained from chlorination reaction of 2,3-dimethyl butane by uv irradiation at 20°C.

낮은 selectivity 를 가지고 치환된다.

일반적으로 파라핀계 탄화수소의 1°H : 2°H : 3°H 의 염소치환 반응에 대한 상대적 반응성 1 : 3 : 4 이다. 우리의 용매를 사용한 염소 치환 실험은 다른 학자들의 용매를 사용한 실험 결과와 같다².

2,3-dimethyl-butane 을 *tert*-butylhypochloride 로 염소화 할때 여러가지 종류의 hydrogen 의 selectivity 는 사용한 촉매에 의존한다 (Table 12 실험 95, 96).

walling 과 Jacknow 는 2,3-dimethyl-butane 의 *tert*-butylhypochloride 에 의한 염소화에서 3°H 은 상당히 높은 selectivity 를 가지고 있다고 발표하였으나 우리는 그 결과를 확인할 수 없었다. CCl₃SO₂Cl 은 그 라디칼·CCl₃ 에 의해서 2,3-dimethylbutane 의 3°H 만을 공격한다.

0~50°C 에서 Cl₃CSCl 에 의한 2,3-dimethyl-butane 의 isomerization 은 온도에 크게 영향을 받는것을 알 수 있었다.

고 찰

우리의 실험은 염소 치환 반응의 상대적 반응성에 관한것으로서 이 실험에 사용되었던 chlorination agent 을 크게 세가지로 나눌수 있다.

첫째, 용매가 존재하지 않는 element chlorine 이다. Element chlorine 은 radical 과 chlorine atom 사이에 상호작용이 발생할 수 있다. *N*-chlorosuccinimide 는 intermediate 인 free chlorine 에 의해서 치환반응이 일어난다. Element chlorine, *N*-chlorosuccinimide 에 의해서 염소화시킬때는 일반적인 1°H : 2°H : 3°H 의 상대적 반응성에 의존하여 치환이 일어난다. Methylene group 에 붙어있는 primary C-H bond 결합은 적은 reactivity 를 가지고 있고 또 높은 해리 에너지를 가지고 있으므로 염소라디칼의 공격을 적게 받는다. 따라서 1°H : 2°H 의 상대적 반응성은 1 : 3 으로 된다.

둘째, *tert*-butylhypochloride, trichloromethane sulfonylchloride, CCl₄ 이다. 이들을 이용하면 *n*-alkane 의 element chlorine 에 의한 염소화보다 2°H 에 우선적으로 치환반응이 일어나 *tert*-

butylhypochloride 인 경우 그 비율은 1°H : 2°H 이 1 : 6 으로 된다. 또 CCl₃SO₂Cl 인 경우 1 : 33 으로 된다. 특별히 이런 chlorination agent 의 특징은 2°H 에 치환이 많게하는 것이다. 분자의 안쪽으로 들어갈수록 치환반응이 감소하는 약간의 차이를 볼 수 있으나 그 결과는 거의 일정하다.

세째, 용매 (benzene, CS₂) 를 사용한 element chlorine, CCl₃SCl, PCl₅ 이다. 치환반응은 대단히 selective 하게 2°H 에 우선적으로 많이 일어난다. 그래서 CCl₃SCl 인 경우 1°H : 2°H = 1 : 5, PCl₅ 인 경우 1°H : 2°H = 1 : 30 으로 된다.

분자의 안쪽으로 들어갈수록 2°H 에 염소 치환율이 높고, 분자의 밖으로 나갈수록 2°H 으로 의 치환은 감소하게 된다. 반대로 두번째 group 에 속해있는 chlorination agent 에 의한 염소화는 2°H 에 우선적으로 치환반응이 일어난다. 분자의 세번째 탄소원자에 붙어있는 수소원자의 치환반응 부터는 치환율이 계속해서 일정하게 유지된다. 중성용매 (CCl₄) 안에서 CCl₃SCl 에 의한 염소치환 반응은 두번째 탄소원자에 붙어있는 수소원자의 높은 치환반응을 원래의 용매를 사용하지 않았을때의 CCl₃SCl 에 의한 치환반응으로 되돌려준다 (Table 9, 실험 88). 그래서 2°H 에 우선적으로 치환이 많이 일어난다. Russell 과 그의 동료들은 중성용매 (CCl₄) 을 사용하여 CCl₃SCl 에 의한 염소치환 반응이 두번째 group 의 용매 (benzene) 를 사용한 element chlorine 의 염소치환 반응과 같은 효과를 나타냄을 발견하였다¹⁶.

여러가지 chlorination agent 을 사용하여 얻어지는 여러가지 다양한 monochloride isomer mixture 는 C-H bond 의 해리 에너지와 여러가지 type 의 수소원자, 공격하는 라디칼의 free energy, 사용한 용매의 극성효과등에 의존한다^{16, 17}.

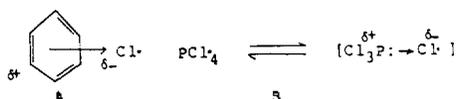
Chlorination agent 의 reactivity 가 적게 되면은 치환반응의 selectivity 는 높게 된다. 여러가지 종류의 탄소원자에 붙어있는 수소원자의 상대적인 반응비는 halogenation agent 에 의한 여러가지 halogen 의 치환반응에서 볼 수 있다. 즉 1°H : 2°H : 3°H 의 염소 치환비는 1 : 3 : 4 이고, 불소 치환비는 1 : 1.2 : 1.4 로 된다.

그와 반면에 반응성이 거의 없는 bromine 은 1 : 82 : 1600 으로 치환이 된다. Isomerization 에 있어서 여러가지 type 의 C-H bond 의 차이점은 공격하는 radical 의 reactivity 가 적을수록 1°H, 2°H, 3°H 의 치환 비율이 달라진다. 온도에 의존하는 H 원자의 치환반응은 공격하는 라디칼이 약한 reactivity 를 가지고 있을때 더 쉽게 알아볼 수가 있다(Table 1의 실험 4~6, Table 3의 실험 22~25, Table 9의 실험 79~80).

마찬가지로 UV light, peroxide 같은 initiator 의 사용은 수소 원자의 relative reactivity 에 영향을 주게 된다.

Element chlorine 에 의한 치환반응은 개시제의 사용에 아무런 영향을 받지 않는다(Table 3 실험 15, 20).

n-alkane 의 C-2-methylene group 옆에 붙어 있는 CH₃ group 은 특별히 electrophilic radical 로 하여금 methylene group 을 공격하게 하여준다. Isomerization 은 inductive effect 에 크게 영향을 받는다. 만약 탄화수소가 *tert*-butyloxy-radical, trichloromethyl radical 에 의해서 공격을 받는다면 isomerization 은 inductive effect 에 의하여 크게 영향을 받는다(Table 3, 5, 6). Reactive 된 chlorine atom 은 C-2-methylene group 과 다음의 남아있는 2°H 의 치환반응에 어떠한 차이를 두지 않는다(Table 1). 그러나 element chlorine (용매로서 benzene, CS₂), CCl₄, SCl₂ (낮은 온도 20°C), 그리고 PCl₅ (CCl₄ 용매없이) 에 의한 염소치환 반응은 *n*-alkane 의 다른 2°H 보다 C-2-methylene group 에 약간 치환이 더 많이 일어난다. 이것은 chlorine atom 이 benzene 또는 CS₂ 와 complex 을 형성하여 chlorine atom 자신이 갖고 있는 electrophilic character 을 잃고 nucleophilic character 을 갖게 되기 때문이다. 이러한 complex 형성은 일종의 polarization adduct(A)이다. CCl₃SCI, PCl₅ 도 이와 유사하게 π -complex 을 생성한다(B).



CCl₄, benzene 을 이용한 chlorine atom 에 의한 염소치환 반응은 Russell 과 그의 동료들의 염소치환 반응과 일치하지 않는다. *n*-alkane 을 CCl₄ 용매하에서 CCl₃SCI 로 염소화시킬때 위의 그림과 유사한 π -complex 가 형성됨으로써 반응이 이루어짐을 알게 되었다.

그리고 2°H 의 높은 selectivity 는 보존되었다.

C-2-methylene group 의 수소원자는 다른 2°H 원자보다 뚜렷하게 치환이 많이 일어났다.

용매를 사용하게 되면 molecular complex 또는 molecular associate 들이 라디칼의 electrophile 에 의해서 없어지게 되었다.

Trichloromethane sulfonyl radical 을 위한 complex 형성은 CCl₃SCI 자신을 통해서 이루어진다.

인 용 문 헌

1. Vgl. die Zusammenfassungen in F. Asinger, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe S. 591 ff., Akademie Verlag, Berlin 1956; F. Asinger und B. Fell, Erdöl und Kohle 17, 74 (1964).
2. (a) G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 49 87 (1958); (b) Ch. Walling und M. F. Mayahi, ebenda 81, 1485 (1959).
3. (a) Ch. Walling und B. B. Jacknow, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 6108, 6113 (1960); (b) O. Černý und J. Hajek, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* 26, 2624 (1961).
4. (a) E. S. Huyser, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5246 (1960); E. S. Huyser und B. Giddings, *J. Org. Chemistry* 27, 3391 (1962); E. S. Huyser, H. Schinke und R. L. Burham, ebenda 28, 2141 (1963); (b) B. Fell und L. H. Kung, *Angew. Chem.* 75, 165 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 99 (1963).
5. J. P. West und L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3525 (1950).
6. H. Kloosterziel, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 82, 497 (1963).
7. D. P. Wyman, J. Y. C. Wang and W. R. Freeman, *J. Org. Chemistry* 28, 3173 (1963).

8. (a) E. Bendel, L-H. Kung und W. Meltzow, *Angew. Chem.* **76**, 890 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 750 (1964); (b) vgl. auch B. Blouri, J.-E. Fauvet und P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. France* 1963, 1855.
9. Vgl. auch B. Blouri, G. Lanchec und P. Rumpf, *C. R. hebdom. Seances Acad. Sci.* **257**, (23) 3609 (1963).
10. (a) N.P. Buu-Hol und P. Demerseman, *J. Org. Chemistry* **18**, 649 (1953); (b) J. Adams, F. A. Gosselain und P. Goldfinger, *Bull. Soc. Chim. belges*, **65**, 523 (1956); (c) G. Chiltz P. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martins und G. Verbeke, *Chem. Reviews*, **63**, 355 (1963), hier weitere Literaturzitate.
11. (a) R.E. Pearson und J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 354 (1963); (b) G.A. Russell, C. de Boer und K.M. Desmond, ebenda **85**, 365 (1963); (c) G.A. Russell und K.M. Desmond, ebenda **85**, 3139 (1963).
12. C. Walling und A. Padwa, *J. Org. Chemistry* **27**, 2976 (1962).
13. Zur Bromierung mit CCl_3Br vgl. auch E.S. Huyser, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 391, 394 (1960), sowie G.A. Russell und C. de Boer, ebenda **85**, 3136 (1963).
14. G.C. Chambers und A.R. Ubbelohde, *J. Chem. Soc. (London)* 1955, 285; vgl. auch E.T. McBee, H.B. Hass und J.A. Pianfelli, *Ind. Engng. Chem.* **33**, 185 (1941).
15. G.A. Russell, A. Ito und D.G. Hendry, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2976 (1963).
16. (a) G.A. Russell und H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4578 (1955); (b) G.A. Russell, *Tetrahedron (London)* **8**, 101 (1960).
17. D.W. van Krevelen and H.A.G. Chermin, *Chem. Eng. Science.* **1**, 66 (1951).
18. DUMAS, *Ann. Chim. Phys. (2)*, **73**, 94 (1840); *Liebigs Ann. Chem.* **33**, 187 (1940).
19. C. Schorlemmer, *Liebigs Ann. Chem.*, **161**, 263 (1872).
20. C. Schorlemmer, *Liebigs Ann. Chem.*, **177**, 312 (1875).
21. C. Schorlemmer, *Liebigs Ann. Chem.*, **199**, 139 (1879).
22. A Michael und H.J. Turner, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **39**, 2153 (1906).
23. H.B. Hass, E.T. McBee und P. Weber, *Ind. Engng. Chem.* **28**, 333 (1936).
24. H.B. Hass, E.T. McBee und P. Weber, *Ind. Engng. Chem.* **27**, 1190 (1935).
25. F. Asinger, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **75**, 668 (1942).
26. F. Asinger, G. Geiseler und K. Schmiedel, *Chem. Ber.* **92**, 3085~3101 (1959).
27. F. Asinger, *Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe*, Akademie-Verlag Berlin 1956, 608
28. F. Asinger, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **77**, 191 (1944).
29. F. Asinger, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **77**, 73 (1944).
30. F. Asinger, G. Geiseler und H.D. With, *Chem. Ber.* **90**, 1987 (1957).
31. F. Asinger, G. Geiseler und H.F. Schultze, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **92**, 347, (1959).
32. F. Asinger, K. Halcour, *Chem. Ber.* **94**, 83 (1961).
33. F. Asinger, G. Geiseler U.H. Eckoldt, *Chem. Ber.* **89**, 1037 (1956).
34. G. Geiseler, F. Asinger U.M. Eedtke, *Chem. Ber.* **93**, 765 (1960).
35. W.A. Nekrasowa, *Ber. Akad. Wiss. Udssr* **88**, 73 (1953); **88**, 475 (1953); (C. 1953. 4841).
36. R.S. Galanina, *Ber. Akad. Wiss. Udssr* **88**, 73 (1953); (C. 1953, 9443).
37. R.S. Galanina U.A.S. Nekrasowa, *Ukrain. Chem. J.* **21**, 222 (1955); **21**, 331 (1955); *Ber. Akad. Wiss. Udssr* **100**, 701 (1955); (C. 1955, 1242).
38. A.W. Horton, A.P. 2385 444 (1945); (C.A. 1946, 345).
39. H.B. Hass, E.T. McBee U.P. Weber, *Ind. Engng. Chem.* **28**, 333 (1936).
40. M. Mugdan U.D.H. Barton, A.P. 2378859 (1945); (C.A. 1945, 4079).
41. H.B. Hass U. Mitarbb., *Ind. Engng. Chem.* **29**, 1335 (1937).

42. E. S. Huyser, *Ang. Chem.* **73**, 151 (1960).
43. E. S. Huyser U.H. Schimke, *J. Org. Chem.*, **28**, 2141 (1963).
44. M. Battagay U. W. Kern, *Bull. Soc. Chim.* **41**, 38 (1927).
45. G. Gray U. A. Williams, *Chem. Rev.* **59**, 239 (1959); vgl. C. Walling, "Free Radicals in Solution", John Wiley and Sons, Inc. New York, N. Y., 1957.
46. C. Walling, "Free Radicals in Solution", John Wiley and Sons, Inc. New York, N. Y., 1957, pp. 390-391.
47. J. P. West, L. Schmerling, U.S. Patent. 2,553,799 U. 2,553,800 (1951).
48. G. A. Razuvaev U. N. S. Vasilesky, *Doklad. Akad. Nauk. SSSR* **80**, 69 (1951).
49. G. A. Razuvaev U. Y. A. Sorokin, *Zhur. Obschei Khim.*, **23**, 1519 (1953); G. A. Razuvaev, B. N. Morycanov U. A. S. Volkova, *ibid.* **25**, 495 (1955).
50. S. Winsteln U. F. H. Seubold, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2916 (1947).
51. E. C. Kooyman U. E. Farenhorst, *Rev. trav. Chim.* **70**, 867 (1951).
52. M. F. Hebbelyck U. R. H. Martin, *Bull. Chim. Soc. Belges.* **59**, 195 (1950).
53. M. F. Hebbelyck U. R. H. Martin, *Bull. Chim. Soc. Belges.* **59**, 202 (1950).
54. Vgl. K. Ziegler U. Mitarbeiter, *Annal. Chem.* **551**, 80 (1942).
55. M. F. Hebbelyck U. R. H. Martin, *Bull. Chim. Soc. Belges.* **59**, 203 (1950).
56. L. Horner U. E. H. Winkelmann, *Angew. Chem.* **71**, 350 (1959).
57. G. F. Bloomfield, *J. Chem. Soc.* **14** (1944).
58. K. Ziegler, A. Spath, E. Schaaf, W. Schumann U. E. Winkelmann, *Liebigs Ann. Chem.* **551**, 80 (1942); (C. 1942. II, 2683).
59. Dauben, J. J. Jr. U. McCoy, L. L., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4863 (1959); *ibid.* **81**, 5404 (1959); (C. A. 1960, 8618).
60. E. C. Kooyman, R. van Helden, U. A. F. Bickel, *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.* **B56**, 75 (1953).
61. P. Goldfinger, P. A. Gosselain, *Nature (London)* **168**, 30-2 (1951) (C. A. 45, 10064).
62. A. J. Goldfinger, P. U. Gosselain, P. A., *Bull. Chim. Soc. Belges.* **65**, 523 (1956) (C. A. 1957, 243).
63. A. J. Gosselain, P. A. U. Goldfinger, *Nature.* **171**, 704 (1953) (C. A. 45, 10064).
64. Vgl. Sixma F. L. U. Riem, R. H., *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.* **B61**, 183 (1958).
65. Vgl. Anderson, H. A., Scherag, A. und E. R. van Artsdalen, *J. Chem. Phys.* **21**, 1258 (1953).
66. C. Walling, "Free Radicals in Solution", John Wiley & Sons, Inc. London 1957.
67. J. Monostory, *An. Asoc. Quim. Ang.* **99** (1952); C. 1955, 1511.
68. K. Ziegler U. W. Schumann; *DRP.* 888690 (1937), *Farbf. Bayer U. E. Merck*; C. 1955, 1837.
69. A. Wohl und K. Jaschinowski, *Chem. Ber.* **54**, 476 (1921).
70. Wiberg, K. B. und Slaugh, L. H., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3033 (1958).
71. Vgl. L. Horner und L. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **635**, 31~45 (1960).
72. C. Walling U. A. Padwa, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1593 (1963).
73. C. Walling U. A. Padwa, *ibid.* **84**, 2854 (1962).
74. C. Walling, U. A. Padwa, *J. Org. Chem.* **27**, 2976-7 (1962).
75. H. M. Teeter, R. C. Bachmann, E. W. Bell U. I. C. Cowan, *Ind. Engng. Chem.* **41**, 851 (1949).
76. H. M. Teeter U. E. W. Bell, *Org. Synth.* **32**, 20 (1952).
77. P. S. Skell et al., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 504 (1961).
78. C. Walling, U. B. B. Jacknow, *ibid.* **82**, 6109 (1960).
79. P. C. Anson, P. S. Fredericks U. J. M. Tedder, *I. Chem. Soc. (London)*; 1959, 918.
80. H. Schmid, *Helv. Chim. Acta.* **29**, 1144 (1946.)
81. A. Padwa, *Diss. Abst.* **24**, 82-83 (1963).
82. G. A. Russell U. H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4031 (1955).

83. C. Meystre, L. Ehmann, R. Neher U.K. Miescher, *Helv. Chim. Acta.* **28**, 1252 (1945).
84. H. Schmid U.P. Karrer, *Helv. Chim. Acta.* **29**, 573 (1946); (C. A. 1946, 4670).
85. H. A. Waters, *Nature* (London) **154**, 772 (1944).
86. C. Walling, A.L. Rieger U.D.D. Tanner, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3130 (1963).
87. A. F. Bickel, *Chem. Werkbl.* **52**, 369-75 (1963).
88. C. Walling U.A.L. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3131 (1963).
89. F. L. Greenwood U. M. D. Kellert, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4842-43 (1953); (C. 1954, 5049).
90. A.L. Rieger, Diss. Abst. **23**, 839-40 (1962).
91. F. Asinger U.H. Melin, Unveröffentl. Ergebnisse
92. Vgl. H. Kloosterziel, R. **82**, 508-515 (1963).
93. R. Bilterys U.J. Fisseleire, *Bull. Soc. Chim. Belge* **44**, 570 (1935).
94. F.E. McKenna, H.V. Tartar U.E.C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 730 (1949).
95. L.M. Ellis U.R. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1683 (1932).
96. M. L. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1983 (1930).
97. E. Vogel, *J. Chem. Soc.* (London) 1948, 1818
98. R.C. Huston U.C.O. Bostnick, *J. Org. Chem.* **13**, 336 (1948).
99. S. Goldwasser U.H.S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1752 (1939).
100. P. Carre, L. Libermann, C.R. hebdl. Seances Acad. Sci. 196, 1419-1421 (1934); C. A. 1935, II. 676; C. A. 1936, II. 2518
101. S.C.I. Olivier, *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas*, **56**, 256 (1937).
102. A.I. Vogel, *J. Chem. Soc.* (London) 1943, 639.
103. C.E. Black U.M. Dole, *J. Polymer. Sci.* **3**, 359 (1948).
104. F.C. Wagner U.E.E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3410 (1931).
105. J.A. King U.F.H. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1371 (1946).
106. M. Tuot, *Bull. Soc. Chim. France* 1946, 366
107. R.R. Dreisbach U.R.A. Martin, *Ind. Engng. Chem.* **41**, 2875 (1949).
108. G.L. Dorough, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3102 (1941).
109. C. Whitmore U.J.M. Herndon, *ibid.* **55**, 3428 (1933).
110. Y. R. Naves, *Helv. Chim. Acta.* **26**, 2000 (1943).
111. M. Tout, C.R. Hebdl. Seances Acad. Sci. **202**, 1339 (1936).
112. W. Gerrard, *J. Chem. Soc.* (London) 1939, 99-103; C.A.I (1939), 3532, *J. Chem. Soc.* (London) 157-172 1962,
113. R.S. Galanina U.A.S. Nekrasow, (Ber. Akad. Wiss. Udssr) **33**, (1953), 8833 U. 91 (1953), 4; (Ukrain. Chem. J.) **21**, 331-34 (1955); W. Gerrard U.M.A. Wheelans, *J. Chem. Soc.* (London) 1956, 4296-4300; C. 1958, 9461
114. Handbook of Chemistry and Physics, (1959-1960).
115. F. Marshall Beringer U.H.S. Schultz, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5533-37 (1955); C. 1956, 7489.
116. Schamchal Mamedow U.M.R. Kulibekow, *J. Allg. Chem.* **27**, (89), 1206-13 (1957); C. 1959, 7745.
117. J.F. Norrin U.A.W. Olmsted, *Org. Synth. Coll. Vol. I*, 144 (1947).
118. R.J.A. Lewina, T.I. Tanzyrewa U.A.A. Fainilberg, *J. Allg. Chem.* **22**, (84) 571-77 (1952).
119. F. Asinger U.K. Halcour, *Chem. Ber.* **94**, 90 (1961).
120. S.W. Ferris, Handbook of Hydrocarbons, Acad. Press, New York 1955
121. G. Sosnovsky, *Chem. Revs.*, **58**, 509 (1958).
122. G. Sosnovsky, Australia, pat. 206652 (1956).
123. G. Sosnovsky, *J. Org. Chem.* 3506 (1961).
124. G. Geiseler U. F. Asinger, *Chem. Ber.* **90**, 1796 (1957).
125. Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 30. Aufl., S. 326, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1943