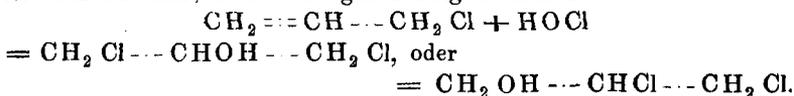


204. H. von Gegerfelt: Ueber die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Allylchlorür.

(Eingegangen am 9. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Addition von unterchloriger Säure zu Allylchlorür können sich, nach der jetzigen Ansicht über die Constitution der Allylverbindungen, zwei isomere Dichlorhydrine bilden, entweder das gewöhnliche Dichlorhydrin, oder das Allylalkoholchlorür, welches Tollens durch Addition von Chlor zu Allylalkohol dargestellt hat; es ist auch denkbar, dass beide gleichzeitig entstehen:



In den Annalen der Chemie und Pharmacie CLIV, 247 habe ich eine Untersuchung über diesen Gegenstand mitgetheilt. Ich hatte gefunden, dass sich bei der Addition von unterchloriger Säure zu Allylchlorür ein Dichlorhydrin bildete, welches die Eigenschaften des Allylalkoholchlorürs besass, zwischen 180—183° siedete und mit Natriumamalgam behandelt, allylalkoholhaltige Produkte gab.

Fast gleichzeitig hat L. Henry dieselbe Substanz untersucht aber gefunden, dass gewöhnliches Dichlorhydrin entsteht¹⁾. Er giebt den Siedepunkt zu 175—180° an; mit wässriger concentrirter Kalilauge gab es schon bei gewöhnlicher Temperatur Epichlorhydrin und hatte alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des eigentlichen Dichlorhydrins.

Ich habe jetzt die Substanz von Neuem und in grösserer Menge dargestellt, um den Siedepunkt genau zu bestimmen und die Reactionen mit Kali und Salzsäure auszuführen, durch welche Tollens und Münder²⁾ das Allylalkoholchlorür vom Siedepunkt 182° in das gewöhnliche Dichlorhydrin übergeführt haben.

Da ich die Darstellungsmethode etwas abgeändert habe, will ich sie hier nochmals beschreiben.

Einer verdünnten Lösung von unterchloriger Säure wurde nach und nach unter guter Abkühlung reines Allylchlorür zugesetzt. Anfangs schwimmt das Chlorür auf der Flüssigkeit, aber nach Aufnahme von unterchloriger Säure sinkt es zu Boden als ein schweres Oel, welches durch Schütteln mit Aether von der Quecksilberchloridlösung getrennt wurde. Nach Abdestillirung des Aethers wurde es mit Alkohol gemischt und, zur Abscheidung des gelösten Quecksilberchlorids, mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unterworfen.

¹⁾ Diese Berichte III, 352.

²⁾ Diese Berichte IV, 681.

Die Hauptmenge wurde ziemlich leicht als eine constant bei 183° siedende Flüssigkeit erhalten (Thermometer in Dampf, 753.3^{mm} Barometerdruck). Die Fractionen zwischen 173 — 178° waren sehr gering geworden.

Dieses bei 183° siedende Chlorür wurde dann durch concentrirte wässrige Kalilösung in bei 117° siedendes Epichlorhydrin und dieses weiter durch Salzsäure in gewöhnliches Dichlorhydrin verwandelt, dessen ganze Menge, nach wenigen Fractionirungen, zwischen 176 bis 177° (Thermometer in Dampf) überging. A. Watt¹⁾ giebt den Siedepunkt des gewöhnlichen aus Glycerin, Essigsäure und Salzsäure dargestellten Dichlorhydrins zu 176 — 177° an (Thermometer in Dampf).

Somit entsteht bei der befolgten Darstellungsweise hauptsächlich ein mit dem Allylalkoholchlorür identisches Dichlorhydrin; das gewöhnliche Dichlorhydrin war, wenn überhaupt, nicht in so grosser Menge entstanden, dass es durch weiteres Fractioniren der zwischen 173 — 178° übergegangenem Antheile nachgewiesen werden konnte.

Schliesslich will ich bemerken, dass ich die Darstellungsmethode in verschiedener Weise abgeändert habe, zum Beispiel durch Anwendung von mehr oder weniger concentrirter unterchloriger Säure, durch ungleiche Grade der Abkühlung u. s. w., aber immer nur habe dasselbe Resultat erhalten können.

Göthenburg, 5. Juni.

205. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 10. Juni.)

X. Ueber Dichlorbenzoësäure.

Vor einiger Zeit (diese Berichte V, 658) hatte ich Gelegenheit, beiläufig zu erwähnen, dass im Widerspruch mit den Angaben des Hrn. Otto bei der Einwirkung von chloresurem Kali und Salzsäure aus der Benzoësäure auch im zerstreuten Licht mehrfachchlorirte Derivate erhalten werden — die auf diesem Wege entstehende Dichlorbenzoësäure habe ich durch Hrn. Dr. Pfeifer genauer untersuchen lassen und, wie die folgende Zusammenstellung ergibt, in ihren Eigenschaften von den bisher beschriebenen Dichlorbenzoësäuren mehrfach unterschieden gefunden.

Ein Gemisch von 1 Theil Benzoësäure (und zwar für verschiedene Versuche Säure verschiedenen Ursprungs) mit 10 Theilen conc.

¹⁾ Diese Berichte V, 258.