

124. Louis Henry: Ueber die Additionsprodukte der unterchlorigen Säure mit den Allylverbindungen.

(Eingegangen am 16. März; verl. in d. Sitzung u. corrigirt von Hrn. Oppenheim.)

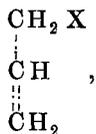
Ich habe vor kurzem an die Akademie der Wissenschaften zu Brüssel eine Abhandlung geschickt, welche die Additionsprodukte der Allylverbindungen mit der unterchlorigen Säure betrifft¹⁾, deren Einführung in die organische Chemie wir Hrn. Carius verdanken. Ich brachte zur Kenntniss die Additionsprodukte von (HO)Cl

mit Allylkohol	C_3H_5OH
- Aethylallyläther	$C_3H_5---(C_2H_5O)$
- Allylacetat	$C_3H_5---(C_2H_3O_2)$
- Allylchlorid	C_3H_5Cl
- Allylbromid	C_3H_5Br

Es resultirt aus diesem Studium:

- 1) dass die unterchlorige Säure sich mit den Allylverbindungen verbindet;
- 2) dass man an ein Molekül einer Allylverbindung ein Molekül unterchloriger Säure (OH)Cl fesseln kann, und
- 3) dass das Produkt dieser Reaction ein Chlorhydrin einer Glycerinverbindung $(C_3H_5)X(OH)Cl$ ist.

Diese Reaction, die ich für alle Allylverbindungen anwendbar erachte, ist nach meiner Ansicht ein unumstösslicher Beweis für die Formel

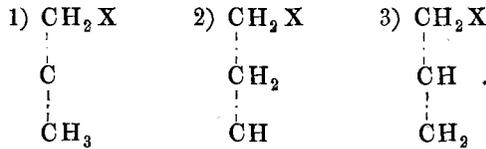


welche man heut zu Tage allgemein den Allylverbindungen zuertheilt.

Es ist zunächst sicher, dass die Allylverbindungen C_3H_5X primäre Alkoholderivate sind, die ein Glied CH_2X enthalten, und dass namentlich der Allylkohol das Glied CH_2OH enthält. Die Umwandlung des Bibromallylkohols $Br_2C_3H_5.OH$ in Bibrompropionsäure $Br_2C_3H_5O.OH$, eine Reaction, die Hr. Tollens neuerdings ausgeführt hat, beweist dieses. Die Allylderivate entsprechen also der Formel $C_2H_3---CH_2X$. Der Rest C_2H_3 ist es, welcher ihnen den Charakter nicht gesättigter, zweiwerthiger Verbindungen ertheilt. Welches ist die Struktur dieses Restes oder vielmehr, welches ist die des ganzen Allylradicales C_3H_5 ?

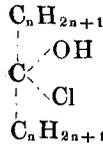
Drei Formeln sind möglich:

¹⁾ Vergleiche meine vorhergehende Notiz in diesen Berichten III, S. 351 und V, S. 449.

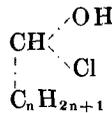


Ich weiss wohl, dass die Theorie der mehrfachen Kohlenstoffbindung Formel 1 und 2 sofort als unmöglich verwirft. Ich will aber jede theoretische Deduction bei Seite lassen, um mich ausschliesslich an Thatsachen zu halten. Da ich die vollständige Bindung von (OH)Cl an Allylverbindungen bewerkstelligt habe, erkläre ich die beiden Formeln 1 und 2 für unannehmbar.

Erinnern wir uns zunächst, dass das Monochlorhydrin der Acetone:

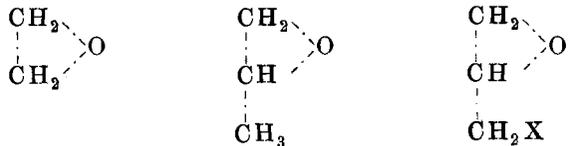


und der Aldehyde:



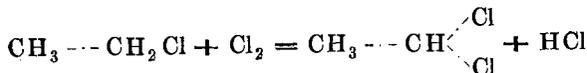
nicht existiren und ebensowenig existiren können, wie die entsprechenden Glycole oder Bihydroxyde.

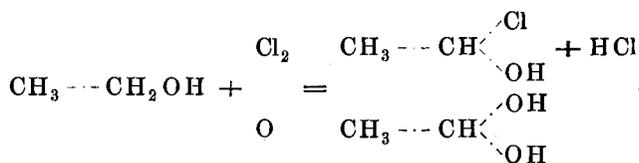
Im Gegensatz zu den Oxyden der eigentlichen Glycole $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, wie:



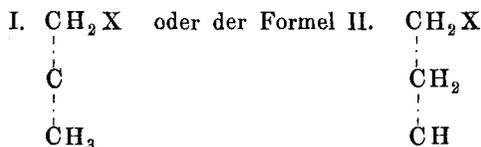
wo das Sauerstoffatom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist, Produkte, die sich so energisch mit den Halogen-Wassersäuren, namentlich mit HCl, verbinden, verbinden sich die Acetone und Aldehyde nicht mit ihnen.

Diese Monochlorhydrine sind repräsentirt durch Acetone und Aldehyde, welche daraus durch Elimination von HCl entstehen. Auch geben die primären Alkohole, namentlich $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, und die secundären, namentlich $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, in Folge dieses Mechanismus unter Einwirkung von Chlor, wie unter Einwirkung von Sauerstoff selbst, einen Aldehyd und ein Aceton:

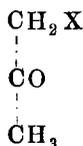




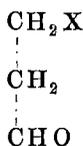
Wenn die Allylderivate der Formel



entsprechen, so müssten sie hiernach unter Einwirkung von unterchloriger Säure (OH)Cl durch Elimination von HCl im ersten Falle ein substituirtes Aceton:



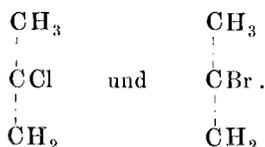
und im zweiten Falle einen substituirten Aldehyd der Propionsäure:



liefern.

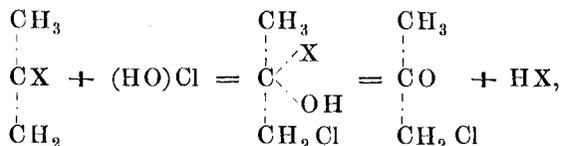
Dieses findet aber nicht statt; denn die unterchlorige Säure bildet ein Glycerinderivat. Diese Reaction ist nur möglich, wenn man die Formel 3 annimmt. Zu bemerken ist ausserdem, dass aus der leichten Umwandlung der nicht gesättigten Allylderivate in gesättigte Glycerinderivate durch Addition von Cl_2 , Br_2 , JCl und $(\text{HO})\text{Cl}$ und aus der umgekehrten Umwandlung von Glycerinderivaten durch Elimination von X_2 in Allylderivate unmittelbar gefolgert werden kann, dass Identität des Radicals C_3H_5 in beiden Verbindungen statt hat. Es ist also nicht möglich, dem Radical C_3H_5 im Glycerin eine andere Struktur, als $\text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2$ zu ertheilen.

Kommen wir einen Augenblick auf die unterchlorige Säure zurück. Es ist interessant, bei Gelegenheit ihrer Verbindung mit den Allylderivaten an die Einwirkung auf die isomeren Propylderivate zu erinnern. Diese Verbindungen, namentlich das Monochlorpropylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ und Monobrompropylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ entsprechen ohne Zweifel den Formeln:

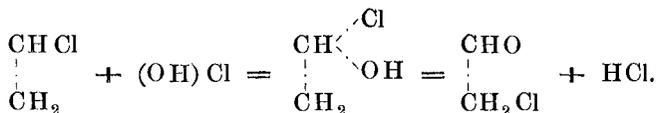


Während das Monochlor- und Monobromallyl je nachdem ein Dichlorhydrin oder Chlorobromhydrin von Glycerin geben, bilden das Monochlor- und Monobrompropylen beide, wie es Hr. Linnemann¹⁾ festgestellt hat, Monochloraceton $\text{CH}_3 \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_2 \text{Cl}$.

Die Identität des erhaltenen Produktes mit dem Monochlor- und Monobrompropylen beweist, das das Chlor des Monochloracetons von der einwirkenden unterchlorigen Säure kommt. Nach mir und gemäss den Principien der Electrochemie ist das Chlor in dieser Reaction an das Kettenglied CH_2 und das Hydroxyl OH an C Cl oder Br gefesselt, indem es ein Monochlorhydrin oder Monobromhydrin vom Aceton giebt:



ein Produkt, welches sich in Monochloraceton und eine Halogensäure zerlegt. Die Bildung von Monochloraldehyd durch Einwirkung von Monochloracetylen auf $(\text{HO})\text{Cl}$, eine Reaction, die Hr. Glinsky²⁾ ausgeführt hat, vollzieht sich nach meiner Meinung durch einen analogen Mechanismus:



Welches auch die Verschiedenheit der Produkte, die aus der Einwirkung von $(\text{HO})\text{Cl}$ auf die Allylverbindungen oder ihre Isomere entstehen, sein mag, die Substitutionsderivate des Propylens zeigen eine tiefe Verschiedenheit in der Structur, eine Verschiedenheit, welche die Structurformeln gut ausdrücken, die man diesen Verbindungen zuertheilt.

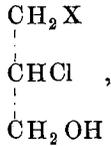
Welches ist die Structur der Glycerinderivate, die durch Addition von $(\text{HO})\text{Cl}$ zu den Allylverbindungen gebildet sind? Oder wo nehmen in dem Allylradical die Radicale (OH) und Cl Platz?

Zwei Arten von Verbindungen sind möglich, je nach der Stellung, die die Radicale (OH) und Cl in den Gruppen CH und CH_2 in dem Fragment C_2H_3 des Allylradicals einnehmen.

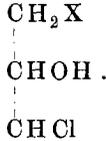
¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie 138, S. 122. (1866).

²⁾ Zeitschrift für Chemie. III, S. 675, IV, S. 617 und VI, S. 667.

Die einen, primäre Alkohole, entsprechen der Formel:



die anderen, secundäre Alkohole, entsprechen der Formel:



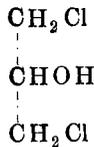
Wenn man sich Rechenschaft giebt von dem, was mit dem Propylen $\text{CH}_3 \text{--- CH} \text{--- CH}_2$ vor sich geht, so ist es die zweite Formel, die man annehmen muss. Das Propylen giebt in der That nach Hrn. Markownikoff¹⁾, wenn es $(\text{HO})\text{Cl}$ fesselt, ein Monochlorhydrin, welches folgende Strukturformel: $\text{CH}_2 \text{Cl} \text{--- CH}(\text{OH}) \text{--- CH}_3$ hat. Aber es ist zu bemerken, dass diese Reaction in gewisser Beziehung ausnahmsweise dasteht und nicht im Einklange mit anderen, welche die Verbindungen, die 3 Atome Kohlenstoff enthalten, eingehen. Nach der Regel, welche die Phänomene der Addition bestimmt, denen die kohlenwasserstoffhaltigen Gruppen $\text{C}_n \text{H}_m$, gebildet von einem Kettenglied, das ungleichmässig Wasserstoff enthält, unterworfen sind, müsste sich die Sache anders verhalten und ein Monochlorhydrin $\text{CH}_3 \text{--- CHCl} \text{--- CH}_2 \text{OH}$ entstehen. In der That kettet sich allemal, wo ein Molekularsystem XX , gebildet von einfachen oder zusammengesetzten Radicalen verschiedener Natur und ungleicher Energie, sich an eine Kohlenwasserstoffgruppe $\text{C}_n \text{H}_m$ lagert, das negativste Radical X an das wasserstoffärmere Kettenglied und das Radical X' , welches weniger negativ, positiv oder relativ positiv ist, an das kohlenstoffhaltige Kettenglied, das am reichsten an Wasserstoff ist. Diese Regel, übereinstimmend mit den Principien der Electrochemie, findet zahlreiche Bestätigungen bei den Verbindungen, die drei Kohlenstoffatome enthalten.

Um diese Frage zu lösen, war es nöthig, sich auf einen directen Versuch zu stützen.

Keine Reaction hat mir geeigneter zur Nachweisung der Structur dieser Körper geschienen, als ihre Oxydation mit Salpetersäure. Ich habe deshalb das Allyldichlorhydrin $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{Cl} + (\text{OH})\text{Cl}$ dieser Behandlung unterworfen.

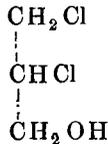
Wenn dieses Dichlorhydrin der Formel:

¹⁾ Annalen der Chemie etc. 153, S. 251.



entspricht, so wird es nach Art der secundären Alkohole ein zweifach gechlortes Aceton, symmetrisch dem $\text{CH}_2 \text{Cl} \text{--- CO --- CH}_2 \text{Cl}$, geben.

Wenn es im Gegentheil der Formel:



entspricht, wird es nach Art der primären Alkohole eine Säure, die Bichlorpropionsäure, geben.

Diese letztere Hypothese bestätigt sich.

Ich habe dieses Dichlorhydrin mit Salpetersäure, wie es Hr. Tollens mit dem zweifach gebromten Allylalkohol $\text{Br}_2 \text{C}_3 \text{H}_5 (\text{OH})$ gemacht hat, oxydirt. In Bezug auf die Details dieser Operation verweise ich auf meine Originalabhandlung. Ich will bloss anführen, dass ich aus dem oxydirenden Gemische, nachdem ich es mit Wasser verdünnt hatte, die Bichlorpropionsäure mit Aether ausgezogen habe.

Die so erhaltene Säure entspricht ohne allen Zweifel der Formel $\text{CH}_2 \text{Cl --- CHCl --- COOH}$.

Unmittelbar nach der Destillation ist die Bichlorpropionsäure eine farblose, dicke, zähe Flüssigkeit. Nach einiger Zeit wird sie eine krystallinische Masse, bestehend aus kleinen weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 50° . Sie siedet bei 210°C . unter einem Drucke von 762^{mm} ; indem sie theilweise Zersetzung erleidet. Der Aether $(\text{C}_2 \text{H}_5) \text{C}_3 \text{H}_3 \text{Cl}_2 \text{O}_2$ siedet bei 150°C .¹⁾

Die Analyse ergab folgende Resultate:

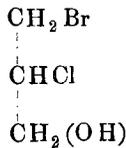
$\text{C}_3 \text{H}_4 \text{Cl}_2 \text{O}_2$.	Berechnet.	Gefunden.	
C_3 36	—	—	—
H_4 4	—	—	—
Cl_2 71	—	—	—
O_2 32	49.65 pCt.	49.42 pCt.	49.57 pCt.
143			

¹⁾ Klimenko hat einen bichlorpropionsauren Aether beschrieben, der bei 160° siedet und durch Alkohol aus dem Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Brenztraubensäure gebildet wird. Er entspricht sicher der Formel $\text{CO} (\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O}) \text{--- CCl}_2 \text{--- CH}_3$, entsprechend der Brenztraubensäure $\text{CH}_3 \text{--- CO --- CO}_2 \text{H}$. Ich beabsichtige, durch Untersuchung der Additionsprodukte von $(\text{OH})\text{Cl}$ und Acrylsäure die Constitution der Brenztraubensäure festzustellen.

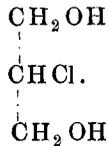
Die Dampfdichte, im Anilindampf genommen, gab 4.63; verlangt 4.94. Diese Säure ist dieselbe, von der die Hrn. Werigo und Okulitsch ¹⁾ und später die Hrn. Werigo und Werner ²⁾ den Aethyläther erhalten haben, indem sie von der Glycerinsäure ausgingen.

Die Bildung dieser Säure bestimmt ohne Zweifel die Construction des Allyldichlorhydrins; dieses ist identisch mit dem Dichlorallylalkohol $C_3H_5(OH)Cl_2$, wie es auch die Meinung von Hrn. Gegerfeldt ist, welcher sie noch durch andere Eigenschaften dieses Körpers bestätigt hat.

Hiernach hat der Analogie nach das Allylchlorobromhydrin $C_3H_5Br(OH)Cl$ folgende Formel:



und das Allylmonochlorhydrin zur Formel:



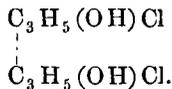
Die Oxydation dieses Chlorobromhydrins würde eine Chlorobrompropionsäure $CH_2Br \dots CHCl \dots COOH$ geben, die zwischen der Bibrompropionsäure von Hrn. Tollens und der Bichlorpropionsäure, die ich so eben beschrieben habe, steht.

Was dieses Monochlorhydrin anbetrifft, so muss es von dem Glycerinmonochlorhydrin, welches direct erhalten ist, verschieden sein. Letzteres entspricht der Formel $CH_2Cl \dots CH(OH) \dots CH_2(OH)$. Die Natur ihrer Oxydationsprodukte wird die Verschiedenheit dieser isomeren Verbindungen feststellen lassen.

Ich hoffe später auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Ich habe kürzlich in einer vorläufigen Mittheilung ³⁾ die Existenz einer Verbindung des Diallyls mit $(OH)Cl$ kennen gelehrt:

Wie es der Allylcharakter dieses Kohlenwasserstoffs vorhersehen liess, entspricht diese Verbindung der Formel $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$ oder:



¹⁾ Annalen der Chemie VI, 167, S. 49.

²⁾ Annalen der Chemie VI, 170, S. 163.

³⁾ Diese Berichte II, S. 279.

Die Analyse hat folgende Resultate gegeben:

$C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$.	Berechnet.	Gefunden.		
C_6 72	—	—	—	—
H_{12} 12	—	—	—	—
O_2 32	—	—	—	—
Cl_2 71	37.96 pCt.	37.44 pCt.	37.87 pCt.	
187				

Dieses Diallyldichlorhydrin ist eine farblose, dике, zähe Flüssigkeit von frischem Geruche und pikantem Geschmacke. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. Seine Dichte ist bei 7° C. gleich 1.4. Es lässt sich nicht destilliren.

Dieses Diallylchlorhydrin besteht aus zwei aneinander geschweissten Fragmenten $C_3H_5(OH)Cl$ des Glycerindichlorhydrins. Auch verhält es sich gegenüber den Reagentien, wie negative Chlorüre, Alkalien, Salpetersäure etc., gleich diesem.

Dieses Produkt wird mir gestatten, zahlreiche vieratomige Diallylderivate zu bereiten. Ich hoffe, den Diallylerythrit $\begin{matrix} C_3H_5(OH)_2 \\ | \\ C_3H_5(OH)_2 \end{matrix}$ darzustellen.

Die Constitution des Diallyldichlorhydrins ist noch unbestimmt; es ist nicht möglich, diesem Dichlorhydrin eine Structurformel beizulegen. Immerhin ist es sicher, dass die Radicale (OH) und Cl an vier verschiedene Atome Kohlenstoff gebunden sind. Ich nehme mir vor, diesen Körper zu oxydiren, um, wenn er, wie es wahrscheinlich ist, die beiden Gruppen $CH_2(OH)$ enthält, die Bichloradipinsäure $\begin{matrix} C_3H_3ClOOH \\ | \\ C_3H_3ClOOH \end{matrix}$ zu erhalten.

Löwen, den 12. März 1874.

125. C. Wurster und U. Grubenmann: Ueberführung des Dinitrobenzols in Dibrombenzol.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. V. Meyer.)

In seiner grossen Arbeit über Diazoverbindungen führt Griess an, dass er aus dem bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzol¹⁾, welches aus Dinitrobenzol durch Ersetzung einer Nitrogruppe durch Brom entsteht, wiederum durch Ersetzen der Nitrogruppe durch Brom ein flüssiges Dibrombenzol erhalten habe, ohne aber weitere Angaben über die Eigenschaften dieses Körpers zu machen.

¹⁾ Jahresbericht 1867, S. 609.