

2. H. Forster Morley und Arthur Green: Ueber das Propylenchlorhydrin.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1884; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl das Propylenchlorhydrin von verschiedener Herkunft immer bei $127-128^{\circ}$ siedet, ist es doch noch nicht festgestellt, ob es immer dieselbe Constitution besitzt oder zuweilen ein primärer ($\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$), zuweilen ein secundärer ($\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$) Körper ist; auch könnte es aus einem Gemisch beider Körper bestehen.

Man nimmt gewöhnlich an, dass das Chlorhydrin, welches durch die Einwirkung des Wassers auf $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_4\text{H}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (aus Chlorallyl und Schwefelsäure) gebildet wird, ein secundäres Chlorhydrin sei. Durch die Beobachtung von Henry, dass beim Behandeln dieses Chlorhydrins mit Phosphorsäureanhydrid Chlorallyl (nebst einem nicht näher untersuchten Chlorpropylen) gebildet wird, sowie dass beim Oxydiren mittelst Salpetersäure Chloressigsäure entsteht, gewinnt diese Ansicht an Wahrscheinlichkeit.

Auch das durch Vereinigung der Unterchlorigesäure mit Propylen gas entstandene Chlorhydrin wird von Markownikoff (Zeitschr. f. pr. Chem. 1870, 423) als secundär angesehen; er behauptet, dass er beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch Chloraceton erhielt. Er liess Cyankalium auf das Chlorhydrin einwirken und, nach Verseifung des Produkts, erhielt er eine β -Oxybuttersäure, die er für identisch mit dem Reduktionsprodukt der Acetessigsäure hält.

Doch wird dieses Chlorhydrin von Henry (diese Berichte VII, 1790) als primär angesehen, da es beim Oxydiren mittelst Salpetersäure α -Chlorpropionsäure liefere. Er meint, dass Markownikoff nicht Chloraceton, sondern α -Chlorpropionsäurealdehyd unter den Händen gehabt hätte.

Wir haben das Oxydationsprodukt des Chlorhydrins, welches durch Einwirkung des Chlorschwefels auf Propylenglycol entsteht, näher untersucht, und glauben, dass das Chlorhydrin ein Gemisch ist, dass es aber hauptsächlich aus secundärem, zum kleineren Theile jedoch aus primärem Chlorhydrin besteht.

Man löst 40 g Chlorhydrin in 60 ccm Wasser, setzt eine Lösung von 44 g Kaliumdichromat in 100 ccm Wasser hinzu und kühlt stark; nun lässt man ein kaltes Gemisch von 60 g Schwefelsäure mit 40 ccm Wasser langsam zutropfen. Es scheidet sich ein ziemlich stechendes Oel aus, auch lässt sich eine weitere Menge dieses Oeles durch Destilliren der wässerigen Schicht erhalten. Das Oel ist ein Gemisch von unverändertem Chlorhydrin mit Chloraceton. Die Anwesenheit des Chloracetons wird durch die charakteristische Rothfärbung, die es mit festem Kali zeigt, leicht erkannt. Das Oel wurde mit Zink und

Salzsäure reducirt und nachher destillirt. Aus dem Destillate wurde das Aceton durch Kali ausgeschieden und seine Anwesenheit durch Analysiren der krystallinischen Natriumbisulfit-Verbindung festgestellt:

22 g der Verbindung ergaben 0.99 g Na_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Na	14.57	14.2 pCt.

Chloraceton wird auch gebildet, wenn man sich anderer Oxydationsmittel bedient, z. B. Chromsäure und Eisessig oder Salpetersäure. Im letzten Falle (durch Salpetersäure) ist die Menge des gebildeten Chloracetons gering.

Durch diese Versuche ist es also festgestellt, dass das Propylenchlorhydrin zum Theil, wenn auch nicht gänzlich, secundär ist.

Primäres Propylenchlorhydrin soll durch Oxydation entweder Chlorpropionsäurealdehyd oder die Chlorpropionsäure erzeugen, und in der That gelang es uns die Gegenwart kleiner Mengen sowohl eines Aldehyds, als auch einer chlorirten Säure nachzuweisen; wir könnten aber keine Hoffnung hegen, dass es uns gelingen würde, diese Verbindungen zu isoliren, ohne ein allzu grosses Opfer an Chlorhydrin.

Die Gegenwart eines Aldehyds wird dadurch angedeutet, dass das Oel, mit ammoniakalischer Silberlösung, mit grösster Leichtigkeit einen Spiegel erzeugt, selbst wenn das Chloraceton vorher zu Aceton reducirt worden; auch zeigt das Oel vor und nach Reduktion die Schiff'sche Rosanilinprobe. Nach der Reduktion giebt die Flüssigkeit beim Erwärmen mit Kalilauge einen Geruch von sich, welcher dem des Aldehydharzes ähnelt.

Einen weiteren Beweis für die Constitution des Chlorhydrins hofften wir dadurch zu bringen, dass wir sein Chlor gegen Wasserstoff vertauschten; wir finden aber, dass diese Ersetzung in sauren Flüssigkeiten sich nicht bewerkstelligen lässt, weder mit dem Chlorhydrin, noch mit dessen Acetat oder Benzoat; während in alkalischen Flüssigkeiten die Bildung des Propylenoxyds nicht ausgeschlossen bleibt und dieser Körper zu Isopropylalkohol reducirt wird.