

454. Richard Lauch: Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung von Additionsproducten der unterchlorigen Säure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Da sich die Entwicklung von Chlor beim Versetzen einer Chlorkalklösung mit einer Säure schwer vermeiden lässt, hat Carius die zu seinen Versuchen nothwendige Lösung von unterchloriger Säure durch Behandlung eines Gemisches von Quecksilberoxyd und Wasser mit gasförmigem Chlor dargestellt, und spätere Experimentatoren scheinen meistens diese für die Gesundheit gefährliche und mühsame Methode beibehalten zu haben. Es war deshalb von Interesse zu ermitteln, ob es nicht doch möglich ist, das nabeliegendste und einfachste Verfahren — bestehend in dem Ansäuern einer Chlorkalklösung — durch die Wahl einer geeigneten Säure brauchbar zu machen. Dies ist nun auch nach Versuchen, die Hr. Prof. v. Baeyer angestellt hat, bei Anwendung von Borsäure möglich, und ich habe daher auf seine Veranlassung eine Reihe von Experimenten angestellt um zu prüfen, wie weit sich diese neue und sehr bequeme Methode zur Darstellung von Additionsproducten organischer Verbindungen verwenden lässt. Als vorläufiges Resultat hat sich dabei ergeben, dass dieses Verfahren bei Substanzen, welche leicht unterchlorige Säure addiren, sehr brauchbar ist, indessen habe ich die Grenzen der Anwendbarkeit noch nicht ermitteln können.

Wenn ich trotzdem schon jetzt eine vorläufige Mittheilung über diesen Gegenstand mache, so geschieht es, weil augenblicklich mehrere Forscher mit dem Studium der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf organische Verbindungen beschäftigt sind.¹⁾

Die Methode besteht einfach darin, dass eine Chlorkalklösung von bekanntem Gehalt mit überschüssiger Borsäure und darauf mit der berechneten Menge der organischen Substanz versetzt und einige Zeit unter Umschütteln im Dunkeln stehen gelassen wird, bis die Lösung nicht mehr bleichend wirkt. Darauf extrahirt man mit Aether und verfährt weiter, wie die Natur der Substanz es verlangt.

1. Aethylchlorhydrin, $C_2H_5Cl(OH)(O.C_2H_5)$.

Allyläthyläther vom Siedepunkt 64^0 (bei 720 mm), dargestellt nach Brühl²⁾ aus Allyljodid und Natriumäthylat; wurde zu der berechneten Menge der mit überschüssiger Borsäure versetzten Chlorkalklösung hinzugefügt und das Gemenge 12 Stunden unter öfterem Umschütteln

¹⁾ Reformatsky, Journ. f. pr. Chem. 31, 318. — Sandmeyer, diese Berichte 18, 1767.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 172.

im Dunklen stehen gelassen. Hierauf wurde die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage von borsaurem Kalk wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Aethylchlorhydrin wurde durch mehrmaliges Fractioniren rein gewonnen und zeigte dann den Siedepunkt $182-184^{\circ}$ (bei 720 mm), sowie alle Eigenschaften der von Reboul¹⁾ und Henry²⁾ beschriebenen Verbindung.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{11}O_2Cl$
Cl	26.0	25.6 pCt.

2. Chlorbromhydrin, $CH_2Br-CHCl-CH_2.OH$.

Die Darstellung dieser Verbindung aus Bromallyl und unterchloriger Säure erfolgte in derselben Weise, wie oben beschrieben wurde. Das durch wiederholtes Fractioniren gereinigte Product zeigte den Siedepunkt $197-199^{\circ}$ und sämtliche Eigenschaften der von Henry³⁾ beschriebenen Verbindung.

Zwei Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. f. C_3H_5ClBrO
	I.	II.	
AgCl + AgBr	190.98	191.25	191.06 pCt.

3. Diallyldichlorhydrin, $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$.

Das nach Berthelot und Luca⁴⁾ aus Jodallyl mittelst Natrium dargestellte Diallyl vom Siedepunkt $58-60^{\circ}$ (bei 720 mm) wurde in der beschriebenen Weise mit unterchloriger Säure behandelt. Nach 12stündigem Stehen wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen und getrocknet. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene Dichlorhydrin wurde, da es nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, behufs Entfernung niedriger siedender Producte im Vacuum auf 100° erhitzt. Es zeigte hierauf alle Eigenschaften des von Henry⁵⁾ und Przybytek⁶⁾ beschriebenen Körpers.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$
Cl	38.4	37.9 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., Supl. I, 236.

²⁾ Diese Berichte V, 449 und Jahresberichte 1872, 331.

³⁾ Diese Berichte VII, 758.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 361.

⁵⁾ Diese Berichte II, 279 und VII, 409.

⁶⁾ Diese Berichte XVIII, 1350.