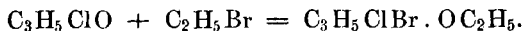


548. C. Paal: Zur Kenntniss des Epichlorhydrins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Bekanntlich verbindet sich das Epichlorhydrin mit den Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung symmetrischer Dihalogenhydrine, mit Säurechloriden ¹⁾ vereinigt es sich zu den Estern des Dichlorhydrins. Das Verhalten des Epichlorhydrins gegen Halogenalkyle ist nicht näher untersucht worden. Meines Wissens existirt nur ein einziger Versuch von Reboul und Lourenco ²⁾ über die Einwirkung des Aethylbromids auf Epichlorhydrin. Beim Erhitzen der Componenten im Einschlussrohr wurde der Aethyläther des (aller Wahrscheinlichkeit nach symmetrischen) Chlorbromhydrins erhalten:



Bei Wiederholung des Versuches stellte sich heraus, dass die Ausbeute sehr zu wünschen übrig liess. Als ich ein Gemisch äquimolecularer Mengen von Bromäthyl und Epichlorhydrin im Rohr 9 Stunden auf 200—220° erhitzte, wurden nur wenige Tropfen einer gegen 190° siedenden Flüssigkeit erhalten, die den gesuchten Aether darstellte. Ebenso verhielten sich Isoamylbromid und -Jodid, Isobutyljodid und Methylenbromid. Dagegen lieferten Methyl-, Aethyl, Normal- und Isopropyljodid die entsprechenden Chlorjodhydrinäther. Dass in diesen Körpern die Aether des symmetrischen Chlorjodhydrins vorliegen, ist jedenfalls sehr wahrscheinlich. Die Untersuchung ihrer Reductionsproducte wird vielleicht darüber sicheren Aufschluss geben.

Chlorjodhydrinmethyläther, $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClJ} \cdot \text{OCH}_3$

entsteht bei 5—6 stündigem Erhitzen eines Gemisches äquimolecularer Mengen Methyljodid und Epichlorhydrin im zugeschmolzenen Rohr auf 190°. Die durch etwas freies Jod gefärbte Flüssigkeit wird bis 180° abdestillirt. Der Rückstand enthält den neuen Aether, der in kleinen Mengen bei gewöhnlichem Luftdruck ohne allzuerhebliche Zersetzung destillirt werden kann. Der Siedepunkt liegt gegen 200°. Die Destillation irgend grösserer Quantitäten muss im luftverdünnten Raum vorgenommen werden. Bei 200 mm Druck siedet die Verbindung zwischen 160 und 170°, wobei kleine Mengen Jod frei werden. Zur Entfernung des gelösten, freien Jods eignet sich am besten molekulares Silber, das den Aether bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert.

¹⁾ Truchot, Ann. Chem. Pharm. 138, 297.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 238.

Nach 1—2 tägiger Behandlung ist die Flüssigkeit farblos oder höchstens gelblich gefärbt.

0.1945 g Substanz gaben (beim Glühen mit Calciumoxyd) 0.313 g Chlorsilber + Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für C_4H_8ClJO
Cl + J	69.09	69.29 pCt.

Der Aether stellt in reinem Zustande ein farbloses, höchst lichtempfindliches, in Wasser unlösliches, mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältniss mischbares Oel von hohem specifischem Gewicht dar. Er besitzt stechenden Rettiggeruch und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 20 pCt. der Theorie. Durch wiederholtes Erhitzen des bis 180° abdestillirten Vorlaufes gelingt es neue Mengen des Aethers zu gewinnen. Derselbe ist isomer mit dem von de Silva¹⁾ aus Allylmethyläther dargestellten Methylchlorjodhydrin.

Chlorjodhydrinäthyläther

wird erhalten durch 6stündiges Erhitzen von Epichlorhydrin und Jodäthyl im Rohr auf $200—220^\circ$. Wird diese Temperatur überschritten, so tritt Zersetzung unter massenhafter Ausscheidung von Jod und kohligem Producten ein. Zur Isolirung der Verbindung verfährt man wie beim Methyläther. Der Aether destillirt in kleinen Mengen unter geringer Zersetzung bei $200—210^\circ$.

0.275 g Substanz gaben 0.422 g $AgCl + AgJ$.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{10}ClJO$
Cl + J	65.95	65.39 pCt.

Schweres, lichtempfindliches Oel von ausgesprochenem Rettiggeruch. Man erhält 30—50 pCt. der theoretischen Menge.

Chlorjodhydrin-iso-propyläther

bildet sich bei 6stündigem Erhitzen von Epichlorhydrin und Isopropyljodid auf $180—200^\circ$ in sehr guter Ausbeute. Die Reindarstellung erfolgt wie oben angegeben. Der Aether siedet im luftverdünnten Raum (160 mm Druck) von $155—160^\circ$, bei gewöhnlichem Druck bei $208—212^\circ$ unter geringer Jodabscheidung. Grössere Mengen sind nicht ohne bedeutenden Verlust destillirbar.

Der Körper gleicht in allen Eigenschaften dem Aethyläther.

I. 0.23 g Substanz gaben 0.3315 g $AgCl + AgJ$.

II. 0.343 g Substanz gaben 0.499 g $AgCl + AgJ$.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1469.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_{12}ClJO$
	I.	II.	
Cl + J	61.88	62.46	61.90 pCt.

Chlorjodhydrin-norm.-propylester

wurde dargestellt durch 4—5stündiges Erhitzen der Componenten auf 190° . Behufs Reindarstellung wird, wie oben angegeben, verfahren. Dieser Aether ist relativ beständig und weniger lichtempfindlich wie die schon beschriebenen Verbindungen. Eine geringe Zersetzung bei der Destillation grösserer Mengen ist aber auch hier nicht zu vermeiden. Siedepunkt (bei gewöhnlichem Luftdruck) = $200-210^{\circ}$, bei 150 mm Druck = $150-160^{\circ}$. Gleich in seinen Eigenschaften den vorstehend beschriebenen Aethern. Man erhält ungefähr 30—40 pCt. der theoretischen Ausbeute.

0.529 g Substanz lieferten 0.769 g AgCl + AgJ.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}ClJO$
Cl + J	62.41	61.90 pCt.

Mit dem Studium der Einwirkung von Zinkstaub, metallischem Natrium und molecularem Silber auf die genannten Verbindungen bin ich beschäftigt.

549. Br. Pawlewski und Jak. Filemonowicz: Ueber die Löslichkeit und Bestimmung von Paraffin.

(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Ueber die Löslichkeit des Erdöls und Ozokeritparaffins giebt es bis jetzt in betreffender chemischen Literatur nur sehr sparsame Angaben. Solche Angaben sind für Techniker und manchmal für die Laboratoriumspraxis nicht ohne Wichtigkeit. Wir geben weiter unten eine Reihe von Zahlen an, die die Löslichkeit des Paraffins in verschiedenen Lösungsmitteln ausdrücken, welche Zahlen alle bei 20° mit Ozokeritparaffin vom Schmelzpunkte $64-65^{\circ}$, vom Erstarrungspunkte $61-63^{\circ}$ und spec. Gewichte $d_{20} = 0.9170$ erhalten worden sind und die auch zur Bearbeitung und Begründung einer neuen Paraffinbestimmungsmethode führen: