

455. Arthur Michael: Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Propenoxyd und Propenalkohol.

[Sechste Mittheilung zur Kenntniss der Anwendung des Vertheilungsprincips.]

(Eingegangen am 2. Juli 1906.)

Die theoretische Behandlung der Anlagerung von Salzsäure an Propenoxyd schliesst sich derjenigen, welche die Einwirkung der Säure auf Methylisopropoxyd¹⁾ betrifft, eng an. Im Propenoxyd bedarf es eines weit geringeren Energieaufwandes, den Sauerstoff vom endständigen Kohlenstoffatom zu trennen, als vom mittelständigen Kohlenstoffatom²⁾, während der Unterschied in der Bildungswärme der Chlorhydrine $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$ weniger divergiren sollte, als der zwischen Isopropyl- und Methylchlorid. Vom theoretischen Standpunkt war es daher vorauszusehen, dass letzteres Chlorhydrin in weit vorwiegendem Masse entstehen sollte. Ein solcher Verlauf der Addition wurde schon von Markownikoff³⁾, aber ohne experimentelle Begründung angenommen. Da es sich noch um die Frage handelte, ob nicht ein Gemisch der isomeren Chlorhydrine gebildet würde, wurde das Additionsproduct in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem aus Allylchlorid gewonnenen Propenchlorhydrin⁴⁾ verglichen, welches man seiner Darstellungsweise nach als einen einheitlichen Körper ansehen kann.

Der Siedepunkt des aus Allylchlorid dargestellten Chlorhydrins ist $126-126.5^\circ$, und das aus Propenoxyd bereitete Product siedet bei $127-127.5^\circ$; das specifische Gewicht der Präparate bei 20° ist gleich 1.115 resp. 1.113. Man könnte die Unterschiede in diesen physikalischen Eigenschaften durch Annahme der Bildung von 2-Chlorpropanol-1 in geringem Verhältniss deuten, da nach Henry⁵⁾ diesem Körper der höher liegende Siedepunkt $133-134^\circ$ und ein etwas niedrigeres specifisches Gewicht zukommt.

Es ist mir aber nicht gelungen, diese vom Standpunkt der Theorie sehr wahrscheinliche Annahme auf chemischem Wege zu bestätigen. Durch Oxydation des Chlorhydrins mit Chromsäure entsteht Chloraceton; mit Salpetersäure oxydirt bildet sich Chloressigsäure. Durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid entsteht ein Gemisch von Allylchlorid und 1-Chlorpropen und zwar annähernd in demselben

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Mittheilung V, diese Berichte **39**, 2569 [1906].

²⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 2140 [1906]. ³⁾ Compt. rend. **81**, 729 [1875].

⁴⁾ Oppenheim, Ann. d. Chem., Suppl. **6**, 367 [1868].

⁵⁾ Rec. trav. chim. **22**, 331 [1903].

Verhältniss, wie sie auch aus dem aus Allylchlorid bereiteten Chlorhydrin gebildet werden¹⁾). Man sollte indessen hervorheben, dass die bis jetzt bekannten Methoden zum Nachweis von 2-Chlorpropanol-1 zu wenig ausgearbeitet sind, um dessen Gegenwart im Betrage von einigen Procenten in einem solchen Gemisch festzustellen²⁾).

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Propenalkohol hat Wurtz³⁾ ein Chlorhydrin erhalten, welches später von Oser⁴⁾ näher untersucht wurde. Morley und Green⁵⁾ erhielten mittelst Schwefelchlorürs ebenfalls ein solches Product, welches auf verschiedene Weise zu Chloraceton oxydirt werden konnte, indessen vermutheten sie, dass das Oxydationsproduct auch etwas α -Chlorpropionaldehyd enthielt, wodurch die Gegenwart von 2-Chlorpropanol-1 im Reactionsproducte angezeigt wurde. Der Theorie nach sollte bei diesen Umsetzungen ein Gemisch von viel 1-Chlorpropanol-2 und wenig 2-Chlorpropanol-1 entstehen. Es konnte aber mit einem nach der ersten Methode gewonnenen Präparat des Chlorhydrins nur nachgewiesen werden, dass es der Hauptsache nach aus ersterem Derivat bestand.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Chlorhydrins aus Propenoxyd wurde letzteres in einer Kältemischung stark abgekühlt und mit trockner Salzsäure bis zur Sättigung behandelt. Nach dreistündigem Stehen wurde das Product langsam unter Abkühlung zu einer überschüssigen Lösung von Kaliumcarbonat zugesetzt; das ausgeschiedene Oel wurde getrocknet und mit Anwendung einer Hempel'schen Säule fractionirt. Es wurde zu 80 pCt. der Theorie ein zwischen 126.5—128.5° siedendes Chlorhydrin gewonnen, woraus durch weiteres Fractioniren ein constant bei 127—127.5° (corr. 722 mm) siedendes Product isolirt wurde.

¹⁾ Michael und Leighton, Journ. für prakt. Chem., N. F., 60, 459 [1899].

²⁾ Ueber die Anlagerung von Salzsäure an Propenoxyd ist im Jahre 1908 eine Arbeit von L. Henry (Rec. trav. chim. 22, 319) erschienen, wobei übersehen wurde, dass ich (Journ. für prakt. Chem. 60, 423; 64, 108) schon vorher die Resultate dieser Untersuchung vorläufig mitgetheilt hatte. Im folgenden Jahre publicirte Nef (Ann. d. Chem. 335, 204) über den gleichen Gegenstand, erwähnte jedoch in seiner Mittheilung nicht die Arbeiten seiner Vorgänger. Durch Destillation des Chlorhydrins mit Phosphorsäureanhydrid erhielt Nef zu etwa 50 pCt der Theorie ein zwischen 36—42° siedendes Gemisch von Allylchlorid und 1-Chlorpropen. Aus diesem einzigen Versuche meinte Nef schliessen zu dürfen, dass die Anlagerung »ausschliesslich« unter Bildung von 1-Chlorpropanol-2 vor sich gehe.

³⁾ Compt. rend. 48, 103 [1859].

⁴⁾ Bull. soc. chim. 1860, 235.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. 47, 132 [1885].

0.1714 g Sbst.: 0.2586 g AgCl.

C_3H_7OCl . Ber. Cl 37.5. Gef. Cl 37.3.

Bei 20°, bezogen auf Wasser bei gleicher Temperatur, hatte das Chlorhydrin ein spec. Gewicht von 1.113.

Ebenso wie Henry¹⁾, fand auch ich, dass es bei der Darstellung des Chlorhydrins aus Allylchlorid vortheilhaft ist, die Einwirkung der Schwefelsäure durch zeitweises Abkühlen zu mässigen; späteres Erwärmen, wie bei dem Verfahren von Oppenheim²⁾, ist zu vermeiden, da diese Operation mit Zersetzung des Additionsproductes unter Freiwerden von Salzsäure verbunden ist. Nach vierstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Product verarbeitet, wobei ein zwischen 126—126.5° (corr. 722 mm) siedendes Propenchlorhydrin erhalten wurde, welches bei 20° das spec. Gewicht 1.115 besass.

Die Oxydation mit Kaliumbichromat wurde mit je 5 g dieser Präparate wie früher³⁾ bei dem aus Propen gewonnenen Chlorhydrin ausgeführt und die Oxydationsproducte mit Semicarbazidchlorhydrat behandelt. Das gewonnene Semicarbazon war identisch mit dem aus Chloraceton dargestellten⁴⁾; aus dem Allylchlorid-Chlorhydrin wurden 1.4 g, aus dem Propenoxyd-Chlorhydrin 1.3 g von diesem Körper erhalten. Auch die Versuche über die Oxydation mittels Salpetersäure liessen keinen Unterschied zwischen den Präparaten erkennen: Je 10 g der Chlorhydrine wurden in der früher angegebenen Weise⁵⁾ mit einem Gemisch von rauchender und concentrirter Salpetersäure oxydirt. Nach der Verarbeitung wurden aus dem Propenoxyd-Chlorhydrin 1.9 g, aus dem Allylchlorid-Chlorhydrin 2.0 g zwischen 185—186° siedender Chloressigsäure gewonnen.

Nach Henry und Henniger⁶⁾ entsteht bei der Behandlung von Propenchlorhydrin aus Allylchlorid mit Phosphorpentoxyd ein Gemenge von Allylchlorid und Chlorpropen; später gründeten Leighton und ich⁷⁾ auf diese Eigenschaft ein Verfahren zum Nachweis der Identität des aus Allylchlorid und aus Propen dargestellten Chlorhydrins, indem wir zeigten, dass nicht nur das Zersetzungsproduct aus Allylchlorid und 1-Chlorpropen bestand, sondern auch in beiden Fällen das annähernd gleiche Verhältniss von etwa 55 Thln. des ersteren und 45 Thln. des letzteren Körpers vorlag. Da das auf diese Weise zersetzte 2-Chlorpropanol-1 nur 2-Chlorpropen liefern

1) Rec. trav. chim. 22, 325. 2) Ann. d. Chem., Suppl. 6, 367 [1868].

3) Michael und Leighton, Journ. für prakt. Chem., N. F., 60, 455.

4) Journ. für prakt. Chem., N. F., 60, 456. 5) Ibid. 457.

6) Diese Berichte 4, 604 [1871].

7) Journ. f. prakt. Chem., N. F., 60, 459.

könnte, so sollte dessen Anwesenheit in dem aus Propenoxyd gewonnenen Chlorhydrin sich durch eine Verminderung des Verhältnisses von Allylchlorid zu Chlorpropen kundgeben.

10 g des Chlorhydrins wurden allmählich zum doppelten Gewichte Phosphorsäureanhydrid zugelassen und das Gemisch so lange erwärmt, als noch Flüssigkeit überging, die in der Vorlage durch eine Kältemischung abgekühlt wurde. Das erhaltene Oel wurde mit Wasser gewaschen und sott nach dem Trocknen zwischen 33–48°.

0.1681 g Sbst.: 0.03140 g AgCl.

C_3H_5Cl . Ber. Cl 46.4. Gef. Cl 46.2.

I. 0.419 g Oel wurden 4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit einer Lösung von 0.4 g Kali in 8 Thln. 90-procentigem Alkohol auf 100° erhitzt, wodurch 0.105 g Chlor in Freiheit gesetzt wurden.

II. Der gleiche Versuch wurde mit 0.527 g Oel ausgeführt, wobei 0.1242 g Chlor frei wurden.

Aus diesen Resultaten lassen sich folgende Zahlen berechnen¹⁾:

Allylchlorid: I 57.7. II 54.3.

Wenn man nun auch aus diesem Ergebniss schliessen könnte, dass das Propenoxydchlorhydrin wesentlich aus 1-Chlorpropanol-2 besteht, so sind doch solche negativen Resultate nicht von definitiver Beweiskraft für die Abwesenheit von 2-Chlorpropanol 1. Bei der Behandlung mit Anhydrid bildet sich stets etwas Salzsäure, und, obwohl der Versuch nicht ausgeführt worden ist, kann man mit Sicherheit annehmen, dass letzteres Chlorhydrin leichter als ersteres einer solchen Zersetzung anheimfallen würde²⁾.

Zur Darstellung des Chlorhydrins aus Propenalkohol und Salzsäure wurde nach der Angabe von Oser³⁾ verfahren. Das Einwirkungsproduct wurde mit concentrirter Kaliumcarbonatlösung ausgezogen, mit festem Carbonat getrocknet und mit Anwendung der Hempel'schen Säule fractionirt. Das auf diese Weise gewonnene Chlorhydrin sott bei 127–127.5° und besass bei 20°, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen, ein specifisches Gewicht von 1.112. Durch Oxidation mit der Bichromatmischung und Behandlung des Productes mit Semicarbazidchlorhydrat wurde das Semicarbazon des Chloracetons gewonnen; aus 5 g des Chlorhydrins wurden 1.2 g des Körpers erhalten. Auch ein Zersetzungsversuch mit Phosphorsäureanhydrid lieferte ein Resultat, aus dem auf die Anwesenheit von 1-Chlorpropanol-2 im Producte nicht geschlossen werden konnte:

¹⁾ Vergl. Journ. für prakt. Chem., N. F., 60, 460.

²⁾ Es soll später über eine neue Reihe von Versuchen berichtet werden, welche die Lösung dieser Fragen zum Ziel haben.

³⁾ Bull. soc. chim. 1860, 235.

5 g Chlorhydrin wurden, wie oben, mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, wobei etwas Salzsäure frei wurde. Das zwischen 33—48° siedende Gemisch wurde mit alkoholischem Kali auf 100° erhitzt:

0.472 g Oel gaben 0.1078 g in Freiheit gesetztes Chlor.

Allylchlorid 52.6 pCt.

Tufts College, Mass., U. S. A.

456. Arthur Michael und Virgil L. Leighton:
Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Isobutenoxyd.
 [Siebente Mittheilung: Zur Kenntniss der Anwendung des
 Vertheilungsprincips.]

(Eingegangen am 2. Juli 1906.)

Durch Einleiten von Salzsäure in Isobutenoxyd entsteht ein zwischen 127—130° siedendes Isobutenchlorhydrin, welches sich in seinem chemischen Verhalten auffallend von dem durch Addition von unterchloriger Säure an Isobuten gewonnenen Chlorhydrin von der Constitution $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ unterscheidet. Nach kurzem Erwärmen mit wässrigem Natriumcarbonat oder Kaliumacetat, oder auch bei langem Stehen mit Wasser bei Zimmertemperatur, bildet sich Isobutyraldehyd in beträchtlicher Menge, während aus dem letzteren Product nur Spuren vom Aldehyd entstehen. Da bei der Zersetzung des aus Isobutenoxyd erhaltenen Chlorhydrins mit Wasser oder wässriger Soda 11 pCt. Chlor frei werden und dasselbe 32 pCt. Halogen enthält, so verhält sich das genannte Product, als ob es ein Gemisch von einem Theil der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ und zwei Theilen des Körpers $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ wäre.

Dass ein solches Verhältniss wirklich besteht, wurde durch Zersetzung des Productes mit Phosphorsäureanhydrid bewiesen. Hierbei entstand nämlich ein Gemisch der isomeren Chlorisobutene, dessen Menge nur zweidrittel so gross war, als wenn es aus einem ganz aus dem Körper $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ bestehenden Producte hervorgegangen wäre¹⁾.

¹⁾ Die in dieser Mittheilung beschriebenen Resultate wurden im Jahre 1901 (Journ. für prakt. Chem. N. F. 64, 105) vorläufig mitgetheilt. Da Hr. Louis Henry meine Untersuchungen über die Alkenchlorhydrine anscheinend nicht kannte, habe ich ihm im vorigen Jahre einen Separatabdruck der betreffenden Arbeit zugesandt; gleichzeitig wurde auf die frühere Mittheilung (ibid. N. F. 60, 454) aufmerksam gemacht. Im December desselben Jahres erhielt ich von Hrn. Henry die Antwort, dass ihm der Inhalt dieser Untersuchungen