

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⁾.

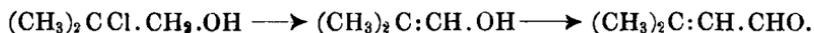
¹⁾ Die in dieser Mittheilung beschriebenen Resultate wurden im Jahre 1901 (Journ. für prakt. Chem. N. F. 64, 105) vorläufig mitgetheilt. Da Hr. Louis Henry meine Untersuchungen über die Alkenchlorhydrine anscheinend nicht kannte, habe ich ihm im vorigen Jahre einen Separatabdruck der betreffenden Arbeit 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

Die bemerkenswerthe Leichtigkeit der Ueberführung von 2-Chlor-2-methylpropanol-1 durch Wasser in Isobutyraldehyd ist eine Folge der sehr ausgebildeten Tendenz aller tertiären Alkylhaloide, Halogenwasserstoff mit Leichtigkeit abzuspalten; in dem betreffenden Körper

schon vorher bekannt war. Im Februar dieses Jahres (Compt. rend. 142, 129) publicirte nun Henry eine Arbeit über die Anlagerung von Salzsäure an Isobutenoxyd, worin meine ihm bekannte Untersuchung über den gleichen Gegenstand mit keinem Worte erwähnt wurde. Es wird angegeben, dass diese Reaction zur Bildung von 2-Chlor-2-methylpropanol-1 führt, während es sich nach meiner Untersuchung um ein Gemisch von diesem mit dem isomeren Chlorhydrin handelt. Da Henry keine experimentelle Stütze für seine Ansicht bringt, diese jedoch mit meinen Resultaten im Widerspruch steht, halte ich seinen Schluss für unbegründet. In derselben Mittheilung spricht Henry die Hoffnung aus, dass nun die Entscheidung der Frage über den Verlauf der Addition von unterchloriger Säure an Isobuten gelingen werde. In meinem oben erwähnten Separatabdruck findet sich jedoch die vorläufige Mittheilung über eine Untersuchung von Leighton und mir, sowie der Hinweis auf die Arbeit von Krassusky, wodurch diese Frage endgültig erledigt wurde! Es wäre in der That wünschenswerth, wenn Hr. Henry sich persönlich von der Richtigkeit dieser Arbeiten überzeugen würde, da die frühere Verwirrung in diesem Gebiet grösstentheils den experimentell unrichtigen Resultaten in seinen Arbeiten (vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. 64, 102) zuzuschreiben ist. Auch in einer anderen Beziehung ist das Benehmen Henry's durchaus unverständlich. In meiner Monographie »Ueber einige Gesetze u. s. w.« (Journ. für prakt. Chem. N. F. 60, 286 und 409) wurde auf die Aehnlichkeit einer tertiären Alkylgruppe mit einem Alkaliatom mehrfach hingewiesen; an einer Stelle (ibid. 423, Fussnotiz 4, 428, Fussnotiz) wurde deshalb vorausgesagt, dass Isobutenoxyd in seinem Verhalten gegen Salzsäure einen anderen Additionsverlauf als Propenoxyd zeigen müsse. Im Separatabdruck der Arbeit, die ich Hrn. Henry zugesandt habe, ist gerade diese Stelle (ibid. N. F. 64, 107) abgedruckt, sowie die Zerlegung von gemischten Aethern von diesem Standpunkt aus (108) erklärt. Diese Betrachtungsweise hat vor kurzem Hr. Henry (Compt. rend. 142, 129 [1906]; Rec. des trav. chim. 25, 138) für sich beansprucht und als einen neuen Gedanken mitgetheilt. Zur Bestätigung der Auffassung theilt Hr. Henry die Beobachtung mit, dass Trimethylcarbinol sich leichter als ein primärer Alkohol mit Halogenwasserstoff umsetzt. Das ist wahrlich keine neue Entdeckung; denn, abgesehen von Angaben über andere Carbinole, in der Literatur findet sich folgende Stelle in der berühmten Arbeit von Butlerow (Ann. d. Chem. 144, 5 [1867]): »Die bemerkenswerthe Leichtigkeit, mit welcher Trimethylcarbinol in Jodür verwandelt wird, habe ich ein Mal mit Erfolg benutzt, um Trimethylcarbinol von einer bedeutenden Menge Aethylalkohol abzuschneiden.« Auch K. Krassusky (Bull. soc. chim. [3] 24, 873) verkannte den wahren Verlauf der Addition von Salzsäure an Isobutenoxyd; denn nach seiner Angabe soll das Product mit dem aus unterchloriger Säure und Isobuten gewonnenen identisch sein.

A. M.

wird diese Neigung noch dadurch begünstigt, dass an demselben Kohlenstoffatom sowohl Hydroxyl, als auch dasjenige Wasserstoffatom vorhanden ist, welches sich an der Salzsäurebildung betheiliget:



Die Thatsache, dass die Anlagerung von Salzsäure an Isobutenoxyd unter theilweiser Bildung eines tertiären Chlorids verläuft, schliesst sich der interessanten Entdeckung Mamontow's¹⁾ an, dass Aethyltrimethylcarbinoxyd durch Salzsäure in tertiäres Butylchlorid und Aethylalkohol zersetzt wird. Man könnte geneigt sein, diese scheinbar anomale Zersetzung durch die Annahme zu erklären, dass der Aether primär in Alkohol und Isobuten zerfällt und letzteres dann durch Salzsäureaufnahme in tertiäres Butylchlorid übergeht²⁾. Die Bildung eines tertiären Chlorids aus Isobutenoxyd, sowie der Zerfall des Aethyltriphenylcarbinoxydes in Alkohol und Triphenylcarbinchlorid beweisen indessen, dass das abweichende Verhalten solcher tertiären Derivate auf eine andere Ursache zurückzuführen ist. Es handelt sich hier um Verhältnisse, wie sie in analoger Weise bei der Zerlegung von Methyläthoxyd und Natriumäthylat durch Chlorwasserstoff auftreten. Bei ersterer Umsetzung könnten die Körper $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ entstehen; da es sich aber nur um einen geringen Entropieunterschied zwischen dem Zerfall nach der einen oder der anderen Richtung hin handelt, so wirkt der Umstand, dass ein bedeutend geringerer Energieaufwand zur Trennung des Methyls vom Sauerstoff nothwendig ist als beim Aethyl, bestimmend auf den Verlauf der Zersetzung³⁾. Beim Natriumäthylat handelt es sich entweder um die Bildung des Systems $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{NaCl}$ oder $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NaOH}$; da aber das erste System die weit aus besser neutralisirte Anordnung darstellt, so vollzieht sich die Zersetzung ausschliesslich in dieser Richtung. Diese Tendenz zur Umkehrung der normalen Spaltung eines Aethers macht sich schon beim Vorhandensein einer Isoalkylgruppe bemerkbar³⁾.

Ersetzt man aber eine normale durch eine tertiäre Alkylgruppe, d. h. durch ein Radical, das in seinem positiven Einfluss einem stark metallischen Atom vergleichbar ist, so sollte ein solcher Körper zum grössten Theil unter Bildung von tertiärem Butylchlorid und primärem Alkylalkohol zerfallen. Im Isobutenoxyd kommt nun allerdings ein an Sauerstoff gebundenes, tertiäres Radical vor; dasselbe hat aber eine geringere positive Wirkung als eine tertiäre Alkylgruppe, da eine

1) Chem. Centralblatt 68, II, 408 [1897].

2) Vergl. Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 410.

3) Vergl. die vorangehende fünfte Mittheilung.

der drei Kohlenwasserstoffgruppen direct an Sauerstoff gebunden ist. Die Bildung eines Gemisches von primärem und tertiärem Chloride entspricht daher dem vom Standpunkt des Vertheilungsprincips zu erwartenden Resultate.

Da allgemein angenommen wird, dass die Phenylgruppe als negatives Radical wirkt, so könnte man den Zerfall von Aethyltriphenylcarbinoyd in Alkohol und Triphenylchlormethan als Beweis gegen die Richtigkeit obiger Erklärung anführen. Bei der Addition von Halogenwasserstoff zu Styrol oder Phenylacetylen geht der negative Antheil des Addenden an das direct am Kern gebundene, ungesättigte Kohlenstoffatom, d. h. es vertheilen sich diese Addenden genau in derselben Weise, wie bei ihrer Addition an Propen und Methylacetylen. Dem unmittelbar am Benzolkern gebundenen Kohlenstoffatom gegenüber tritt die Phenylgruppe daher als ein Radical auf, dessen Wirkung, verglichen mit der des Wasserstoffs an gleicher Stelle, nicht negativ, sondern wie die Methylgruppe positiv ist. Ueber die räumliche Stellung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome einer Phenylgruppe gegen die in einer Seitenkette vorhandenen Atome ist zur Zeit nichts Sicheres bekannt. Geht man indessen von der Ansicht aus, dass der Gesamteinfluss der Wasserstoffatome vorwiegend auf ein direct am Kern stehendes Atom einer Seitenkette, und derjenige der Kohlenstoffatome sich weit mehr auf die indirect gebundenen Atome richtet, so kann man zu einer richtigen Vorstellung der Wirkung dieses Radicals gelangen. Dadurch findet auch endlich das bisher räthselhafte Auftreten des Diphenyljodoniumhydroxyds als eines basischen Körpers seine Erklärung! In diesem zeigt sich der positive Einfluss der zehn Phenylwasserstoffatome auf das direct an beiden Kernen gebundene Jod dadurch, dass das Radical einen metallischen Charakter annimmt¹⁾.

¹⁾ Mit dieser Auffassung scheinbar im Widerspruch steht die »geringe« Basicität des Diphenylamins, indessen handelt es sich hier um eine Verwechslung zwischen der Dissociationsfähigkeit von Ammoniumsalzen und der Basicität des den Salzen zu Grunde liegenden Ammoniumradicals. So stellt z. B. Ammoniumchlorid eine ziemlich stabile Verbindung dar; ersetzt man aber in diesem Salze den negativen Stickstoff der Reihe nach durch Phosphor, Arsen und Antimon, so erhält man Verbindungen, deren Unbeständigkeit mit zunehmender Positivität des Elements so stark zunimmt, dass die beiden letzteren Salze selbst in der Kälte nicht isolirt werden können. Es kommt nicht die Frage über die relativ positive Wirkung von NH_4 , PH_4 , AsH_4 und SbH_4 bei dieser Erscheinung in Betracht, sondern vielmehr, ob im XH_4Cl die Affinität zwischen Wasserstoff und Chlor diejenigen überwinden können, die Wasserstoff und Chlor zu den übrigen Atomen des Moleküls besitzen. Mit Zunahme der

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Isobutenoxyds¹⁾ wurden Portionen von je 15 g aus Isobuten und unterchloriger Säure dargestelltem 1-Chlor-2-methylpropanol-2 tropfenweise auf 12 g frisch geschmolzenes und fein gepulvertes Aetznatron gebracht, wobei das Gefäss im siedenden Wasserbade erhitzt wurde. Das Destillat siedete zwischen 51—55°, woraus nach zweimaligem Fractioniren zwischen 51—52° siedendes Oxyd und zwar zu 85 pCt. der Theorie gewonnen wurde. In der höher siedenden Fraction konnte die Anwesenheit von Isobutyraldehyd nachgewiesen werden.

Es wurde zunächst versucht, die Anlagerung von Salzsäure in wässriger Lösung auszuführen:

18 g des Oxyds wurden sehr langsam in eine stark abgekühlte, concentrirte Lösung von Salzsäure eingetragen. Das kalt gehaltene Gemisch wurde mit festem Natriumbicarbonat neutralisirt und dann mit Aether extrahirt. Die zwischen 128—132° siedende Fraction wog 8 g; im niedriger siedenden Antheil konnte die Anwesenheit von Isobutyraldehyd in reichlicher Menge nachgewiesen werden.

Da es nicht gelingen wollte, durch mehrfache Abänderung des obigen Versuches die Isomerisation des Oxyds in Aldehyd²⁾ zu vermeiden, wurde die Addition in ätherischer Lösung ausgeführt:

11 g des Oxyds wurden sehr langsam in 100 g, vorher bei 0° mit trockner Salzsäure gesättigten Aether eingetragen, indem das Gemisch durch starke

Positivität von X nimmt auch die von Wasserstoff zu, gleichzeitig dagegen die Festigkeit von dessen Bindung an XH_4Cl ab. Da die Leichtigkeit der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus einem Körper in weit grösserem Maasse von der Haftenergie des an freier Energie ärmeren Wasserstoffs als vom Halogen (vergl. diese Berichte 33; 3734 [1900]; 34, 4031 [1901]) abhängig ist, so muss ein gewisser Gleichgewichtszustand in der Haftenergie von Halogen und Wasserstoff zum stabilsten Systeme führen. Im vorliegenden Falle wird dieses im Ammoniumchlorid erreicht. Ersatz von Stickstoff durch Arsen oder Antimon in diesem Salze bringt deshalb eine leichtere Dissociationsfähigkeit mit sich. Man ist ebenso wenig berechtigt, die leichte Dissociationsfähigkeit des Diphenylaminchlorhydrats auf den vermeintlichen negativen Einfluss der Phenylgruppe zurückzuführen, als aus der Unbeständigkeit des Stilboniumchlorhydrats im Vergleich mit dem beständigen Ammoniumchlorid zu schliessen, dass Antimon ein negativeres Element als Stickstoff wäre.

Aus dem obigen Grunde müssen alle Additionsvorgänge, bei denen der Addend aus Wasserstoff und einem negativen Antheil besteht, einer solchen Periodicität unterliegen (vergl. diese Berichte 38, 28 [1905]), wie dies auch thatsächlich der Fall ist.

¹⁾ Eltekow, diese Berichte 16, 397 [1883].

²⁾ Vergl. Krassusky, Bull. soc. chim. 24, 873 [1900].

Abkühlung unter -5° gehalten wurde. Die Anlagerung fand sofort statt, und nach vorsichtigem Zusatz eines Ueberschusses von Natriumbicarbonat und häufigem Durchschütteln des Gemisches wurde die über Natriumsulfat getrocknete, ätherische Lösung fractionirt. Die unter 128° siedende Fraction wog 3 g und enthielt etwas Isobutyraldehyd; zwischen $128-130^{\circ}$ wurden 16.5 g Chlorhydrin (Theorie 20.5 g) erhalten.

Das aus Isobuten gewonnene Chlorhydrin siedet constant bei $128-129^{\circ}$; aus dem obigen Product dagegen ist es uns nicht gelungen, eine schärfer als zwischen $128-130^{\circ}$ siedende Verbindung zu isoliren:

0.2183 g Sbst.: 0.3560 g CO_2 , 0.1715 g H_2O . — 0.1816 g Sbst.: 0.2431 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCl}$. Ber. C 44.3, H 8.4, Cl 32.7.

Gef. » 44.5, » 8.7, » 33.0.

Auch im specifischen Gewichte zeigen diese Producte Abweichungen. Das aus Isobuten gewonnene Product besitzt bei 20° , bezogen auf Wasser bei gleicher Temperatur, das spec. Gew. 1.0663, während der aus dem Oxyd hergestellte Körper unter denselben Bedingungen das spec. Gew. 1.0587 zeigt. Namentlich aber in ihrem chemischen Verhalten treten bei diesen Substanzen starke Unterschiede auf. Das aus Isobuten gewonnene Chlorhydrin kann man längere Zeit in wässriger Lösung allein oder in Gegenwart von Essigsäure, sowie essigsaurem Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen oder sogar diese Lösungen kurze Zeit erwärmen, ohne dass mehr als Spuren von Salzsäure oder Isobutyraldehyd entstehen. Aus dem Oxyd-Chlorhydrin dagegen werden diese Zersetzungsproducte in reichlichem Maaße gebildet:

Eine Lösung von 5 g des Körpers in 35 g Wasser blieb 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Es schied sich in geringer Menge ein unlösliches Oel aus, welches entfernt wurde, und in einem Theil des Filtrats wurde das in Freiheit gesetzte Chlor bestimmt. Dieses entsprach 11.9 pCt. der angewandten Substanz (Theorie 33 pCt); bei weiterem Stehen der Lösung fand keine weitere Zunahme der Salzsäurebildung statt. Der Rest der Lösung wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, dann mit Natriumnitrat gesättigt und erschöpfend mit Aether ausgeschüttelt. Das auf diese Weise zurückgewonnene Chlorhydrin sott grösstentheils zwischen $126-128^{\circ}$ und zeigte auch die übrigen Eigenschaften des Isobuten-Chlorhydrins.

Eine Lösung von 0.4051 g des Oxyd-Chlorhydrins in 20 g 60-procentiger Essigsäure wurde 10 Minuten lang im Sieden gehalten. Das in Freiheit gesetzte Halogen betrug 11 pCt.

Überlässt man eine wässrige Lösung des Chlorhydrins einige Tage sich selbst, oder kocht man die Lösung einige Minuten und fügt zunächst Natriumacetat, dann Phenylhydrazinacetat hinzu, so entsteht eine ölige Fällung. Diese kann mit Petroläther ausgezogen werden und besteht aus dem Phenylhydrazon des Isobutyraldehyds¹⁾.

¹⁾ Brunner, Monatsh. für Chem. 16, 184, 851 [1895].

Es ist früher ¹⁾ bewiesen worden, dass man bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid aus 5 g 1-Chlor-2-methylpropanol-2 3.3 g eines Gemisches von 1- und 3-Chlorisobuten erhält. Gemäss den obigen Resultaten besteht das Oxydchlorhydrin aus zwei Theilen jenes Körpers und einem Theil vom isomeren 2-Chlor-2-methylpropanol 1. Da nun aus letzterer Verbindung bei der Dehydration kein Chlorisobuten entstehen kann, so müsste man, wenn es sich um ein solches Gemisch handelte, bei Anwendung des Oxyd-Chlorhydrins nur eine Ausbeute von zwei Dritteln an Chlorisobuten erhalten:

5 g des Oxyd Chlorhydrins wurden zu 8 g auf 100° erhitztes Phosphorsäureanhydrid getropft und das Gemisch so lange erhitzt, als noch ein Oel überdestillirte. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen wog das Destillat 2.2 g und sott zwischen 67—70°.

0.2512 g Sbst.: 0.3951 g AgCl.

C_4H_7Cl . Ber. Cl 39.1. Gef. Cl 38.9.

Der auffallende Unterschied im chemischen Verhalten der isomeren Chlorhydrine gestattet eine Beantwortung der Frage, ob 2-Chlor-2-methylpropanol-1 als Nebenproduct bei der Addition von unterchloriger Säure an Isobuten gebildet werde²⁾. Dessen Anwesenheit in dem durch Behandlung des Reactionsproductes mit Dampf gewonnenen Präparat ist schon aus diesem Grunde ausgeschlossen; dagegen sollte es im Falle seiner Bildung in dem durch Ausäthern dargestellten Chlorhydrin noch enthalten sein. Ein solches Präparat wird indessen durch Wasser nur spurenweise zersetzt. Zum Vergleich wurde zu einer Probe dieses Körpers ein Procent Oxyd-Chlorhydrin zugesetzt. Die nun leichter vor sich gehende Salzsäureabgabe liess sich deutlich erkennen. Da aber die Anlagerungen von unterchloriger Säure in Gegenwart von Wasser ausgeführt werden, so ist es immerhin möglich, dass die Verbindung 2 Chlor-2-methylpropanol-1 in sehr geringem Maasse entsteht.

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

¹⁾ Michael und Leighton, diese Berichte 39, 2157 [1906].

²⁾ Diese Berichte 39, 2157 [1906].