Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium
von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

20. Ueber die Einwirkung von Jodallyl und Zink auf
Epichlorhydrin;

von

Michael Lopatkin.

Bis jetzt wurde noch nicht untersucht, wie Jodallyl und Zink auf solche Sauerstoffverbindungen einwirken, in denen die Affinität eines Sauerstoffatoms zwischen zwei Kohlenstoffatome, die mit einander unmittelbar verbunden sind, vertheilt ist, man weiss also noch nicht, wie sich gegen die erwähnten Agentien die Oxyde von zweiatomigen Kohlenwasserstoffradicalen verhalten. In der Absicht, diese Lücke in unseren Kenntnissen auszufüllen, hatte Herr Sadowen eine derartige Untersuchung des Epichlorhydrins, welches ein Monochlorderivat des Propylenoxyds ist, unternommen; da aber derselbe seine Studien im Laboratorium nicht fortsetzen konnte, so wurde diese Untersuchung auf den Vorschlag und unter Leitung des Herrn Professor Alexander Saytzeff von mir fortgesetzt.

Wird die Reaction der bei anderen Sauerstoffverbindungen vor sich gehenden analog sein, so musste man in diesem Falle die Bildung eines ungesättigten Monochloralkohols nach folgenden Gleichungen erwarten:

und nach Zersetzung des Productes mit Wasser:

Darstellung des gechlorten Alkohols. — Zur Darstellung des zu erwartenden Chloralkohols wurden je 150 Grm. Epichlorhydrin auf 273 Grm. Jodallyl angewandt. Das Gemisch derselben wurde tropfenweise durch den mit einem Hahn versehenen Trichter in eine durch Eiswasser kalt gehaltene Retorte, welche das Zink enthielt, eingeführt. Die Reaction ging sehr energisch vor sich. Das Produkt wurde dann mit Wasser behandelt und destillirt; im Destillate erhielt man circa 80 Grm. ölig, gelblich gefärbter Substanz, die ein wenig in Wasser löslich ist. Durch fünf solcher Operationen wurden 450 Grm. Produkt dargestellt, von diesen wurden ca. 70 Grm. mit Aether aus wässriger Lösung extrahirt.

Das gesammelte Oel wurde durch Destillation mittelst Dephlegmator in folgende sechs Fractionen getheilt: 1) bis 100°, 2) von 100° bis 150°, 3) von 150° bis 170° (sehr gering), 4) von 170° bis 190° (130 Grm.), 5) von 190° bis 200° (sehr gering) und 6) von 200° bis 240°. Die qualitative Analyse der drei letzten Portionen wies stets auf Gehalt an Jod hin, dessen Quantität in der letzten Portion schon so gross war, dass während der Destillation derselben charakterische Dämpfe von Jod zum Vorschein kamen. In der Meinung, dass die Gegenwart von Jod durch Beimischung eines Jodalkohols, der während der Reaction auf Kosten des Zinkjodids entstand, bedingt wurde, beschloss man den letzteren durch Einwirkung des Silberchlorids von Neuem in den entsprechenden Chloralkohol umzuwandeln. Zu diesem Zwecke wurden vor Allem die zwei letzten über 190° siedenden Portionen über Silberchlorid destillirt, und als man hierbei bemerkte, dass der Siedepunkt derselben fällt, wurde solche Destillation noch mehrere Male über frische Portionen von Chlorsilber wiederholt. Dass bei diesen Destillationen innerhalb der Grenzen von 170° bis 190° gesammelte Produkt wurde mit einer ähnlichen Portion vereinigt, welche bei

der ersten Destillation erhalten worden war, und diese Mischung wurde von Neuem mehrere Male über Chlorsilber destillirt und zwar so lange, bis die qualitative Analyse keine Spuren von Jod mehr anzeigte. Das auf diese Weise rectificirte Produkt wurde einer wiederholten Fractionirung unterworfen, bei welchem eine Portion mit dem Siedepunct 183° — 187° , als die grösste im Vergleich zu anderen, für sich allein gesammelt wurde. Die Verbrennung dieser Fraction ergab folgende Resultate:

- 1) 0,162 Grm. der Substanz gaben 0,32 Grm. CO_2 und 0,1235 Grm. H_2O .
- 2) 0,1665 Grm. der Substanz gaben 0,33 Grm. CO_2 und 0,129 Grm. H_2O .

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}$.
	1.	2.	
C	53,87	54,05	53,53
H	8,47	8,60	8,17

Die Bestimmung von Chlor wurde zuerst nach Carius' Methode ausgeführt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

- 1) 0,2255 Grm. der Substanz gaben 0,2255 Grm. AgCl .
- 2) 0,1590 " " " " 0,1585 " "

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}$.
	1.	2.	
Cl	24,73	24,67	26,39

Ein geringerer bei der Analyse erhaltener Gehalt an Chlor und im Vergleich dazu das verhältnissmässig befriedigende Resultat, welches für andere Bestandteile des Chloralkohols gefunden wurde, liessen mich im gegebenen Falle die Brauchbarkeit von Carius' Methode bezweifeln, gleichwie es vor Kurzem von Kekulé und Strecker¹⁾ für β -Trichloracetylacrylsäure (Trichlorphenomalsäure) beobachtet wurde. Daher habe ich noch die Bestimmung von Chlor in dem Chloralkohol durch Glühen der Substanz mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **223**, 184.

392 Lopatkin: Einwirkung von Jodallyl und Zink

Kalk ausgeführt und dabei Resultate erhalten, welche meine Muthmaassung bekräftigten:

1) 0,325 Grm. der Substanz gaben 0,3318 Grm. AgCl.

2) 0,242 „ „ „ „ 0,2530 „ „

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet
	1.	2.	für $C_6H_{11}ClO$.
Cl	25,26	25,86	26,39

Somit lassen die Zahlen darauf schliessen, dass das erhaltene Produkt die Zusammensetzung $C_6H_{11}ClO$ hat.

Die nach Hofmann's Methode in Anilindampf ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab ein diese Schlussfolgerungen bestätigendes Resultat:

Gewicht der Substanz	0,0405 Grm.	0,0405 Grm.	
Barometerstand bei 0°	749,7	Mm.	743,2 Mm.
Quecksilbersäule in dem Apparat bei 184°	417,0	„	411,5 „
„ „ „ „ 21°	100	„	100 „
Dampfvolum bei 184°	37,5	Ccm.	37,9 Ccm.
Spannkraft d. Quecksilberdampfes bei 184°	12,54	Mm.	12,54 Mm.

Daraus berechtet sich die Dampfdichte in Beziehung auf Luft 4,55 und 4,53; nach der Theorie wird berechnet der Werth 4,65.

Der „Chloralkohol“ stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit von scharfem Geruch und gelblicher Farbe dar. Beim Aufbewahren, besonders im Tageslicht, wird derselbe schnell schwarz; er löst sich leicht in Alkohol und Aether auf, in Wasser aber fast gar nicht. Die Bestimmung des specifischen Gewichts mit Sprengel'schen Pyknometer¹⁾ ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 20°	3,0500 Grm.
„ „ Chloralkohols bei 20°	3,1480 „
Spec. Gewicht des Chloralkohols bei 20° auf Wasser von 20° bezogen	1,03213 „
Spec. Gewicht des Chloralkohols bei 20° auf Wasser von 4° berechnet	1,03031 „

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften des Chloralkohols wurde von mir in Gemeinschaft mit Hrn.

¹⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen. S. 135.

Sergius Reformatsky gemacht. Diese Resultate¹⁾ dieser Untersuchung sind in nachstehender Tabelle angeführt:

P	t°	$d_{40}^{20''}$	n_{α}	n_D	n_{β}	A	B
134,5	21 ⁰	1,03031	1,45816	1,46076	1,46746	1,44689	0,48640

$\frac{n_{\alpha} - 1}{d}$	$P \frac{n_{\alpha} - 1}{d}$	R_{α}	Diff.	$\frac{A - 1}{d}$	$P \frac{A - 1}{d}$	R_A	Diff.
0,44468	59,8	56,9	2,9	0,43374	58,3	55,5	2,8

Hiernach führen die für das Molecularbrechungsvermögen des „Chloralkohols“ erhaltenen Zahlen, mit Berücksichtigung der von Brühl festgestellten Regel, zu dem Schlusse, dass in dem sogenannten Chloralkohol eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen ist. Um diesen Satz zu prüfen, wurde noch das Bromür des „Chloralkohols“ bereitet.

In der Erwartung, dass der „Chloralkohol“ zwei Atome Brom aufzunehmen im Stande sei, habe ich von letzterem etwas mehr, als berechnet, angewandt. Nach dem Zugießen des Broms in die ätherische Lösung des „Chloralkohols“ wurde das Produkt unter dem Exsiccator über Schwefelsäure und ungelöschtem Kalk aufbewahrt, bis kein Gewichtsverlust mehr zu bemerken war.

Das Bromür ist eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit. Die Zahlen, welche bei Bereitung des Bromürs erhalten worden sind, waren folgende:

Zur Bereitung des Bromürs wurden genommen:

„Chloralkohol“	1,994 Grm.
Brom	2,500 „
Quantität des aufgenommenen Broms	2,438 „

Zur Bildung von $(C_6H_{11}ClOBr_2)$ ist erforderlich:

Brom	2,372 „
----------------	---------

Daraus ist ersichtlich, dass der „Chloralkohol“ zwei

¹⁾ Angaben für Berechnung: Ablenkungswinkel für Strahl $\alpha = 33^{\circ} 49'$, für $D = 34^{\circ} 2' 15''$, für $\beta = 34^{\circ} 36' 15''$; Prismenwinkel = $60^{\circ} 14'$.

394 Lopatkin: Einwirkung von Jodallyl und Zink

Atome Brom addirt hat; folglich führt auch dieser Versuch zu dem Schlusse, dass in der angegebenen Substanz eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen ist. —

Der Essigsäureäther des Chloralkohols. — Um einen Beweis für die alkoholische Natur der zu untersuchenden Substanz zu liefern, wurde die Bereitung seines Essigäthers unternommen. Zu diesem Zwecke wurde der Chloralkohol mit Essigsäureanhydrid, von welchem $1\frac{1}{2}$ Mol. auf 1 Mol. des ersteren angewandt war, in einer zugeschmolzenen Röhre auf 135° erhitzt. Nachdem der entstandene Aether von Essigsäure und dem Ueberschuss des Anhydrids durch Waschen mit Wasser und mit Sodalösung befreit war, wurde derselbe der fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil des Produktes ging zwischen 203° — 207° über. Die Analyse dieser Portion ergab folgende Zahlen:

- 1) 0,165 Grm. der Subst. gaben 0,329 Grm. CO_2 und 0,118 Grm. H_2O .
- 2) 0,1285 „ „ „ „ 0,256 „ „ „ 0,0875 „ „
- 3) 0,2985 „ „ „ „ 0,244 „ AgCl .
- 4) 0,1525 „ „ „ „ 0,1215 „ „

In Procenten:

	Gefunden.				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{ClO}$.
C	54,38	54,33	—	—	54,39
H	7,93	7,56	—	—	7,36
Cl	—	—	20,21	19,71	20,11

Die Dampfdichtebestimmung des obigen Essigäthers wurde in Anilindampf nach Hofmann's Methode ausgeführt und lieferte folgendes Resultat:

Gewicht der Substanz	0,0425 Grm.
Barometerstand bei 0°	756,2 Mm.
Quecksilbersäule bei 184°	451,0 „
„ „ 21°	100 „
Volum des Dampfes bei 184°	37,5 Ccm.
Spannkraft des Quecksilbers bei 184°	12,54 Mm.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte auf Luft = 1 bezogen zu 6,02; berechnet ist 6,11.

Der Essigäther des „Chloralkohols“ ist eine leicht bewegliche, fast farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts desselben ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0010 Grm.
„ „ „ „ 20°	0,9985 „
„ „ Essigäthers bei 0°	1,0660 „
„ „ „ „ 20°	1,0465 „
Spec. Gew. des Essigäthers bei 0°, in Beziehung auf Wasser bei 0°	1,0649 „
Spec. Gew. des Essigäthers bei 20°, in Beziehung auf Wasser bei 20°	1,0481 „
Spec. Gew. des Essigäthers bei 20°, in Beziehung auf Wasser bei 4°	1,0462 „
Spec. Gew. des Essigäthers bei 20°, in Beziehung auf Wasser bei 0°	1,0454 „

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften des obigen Essigäthers, welche von mir in Gemeinschaft mit S. Reformatzky ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen¹⁾:

P	t°	$d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}}$	n_{α}	n_D	n_{β}	A	B
176,5	21,8°	1,0462	1,44530	1,44783	1,45416	1,43456	0,46338

$\frac{n_{\alpha}-1}{d}$	$P \frac{n_{\alpha}-1}{d}$	R_{α}	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P \frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
0,4256	75,12	72,9	2,22	0,41546	73,33	71,10	2,23

Somit bestätigen die für das Molekularbrechungsvermögen jenes Essigäthers erhaltenen Zahlen noch auf andre Weise jene Schlussfolgerung, dass der „Chloralkohol“ eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome aufweist.

Oxydation des „Chloralkols“. — Berücksichtigt man die oben mitgetheilte Structurformel des „Chloralkohols“, so sollte man erwarten, dass durch Oxydation desselben, wenn die Spaltung und Oxydation an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome stattfindet, eine Säure von

¹⁾ Angaben für die Berechnung: Ablenkungswinkel für den Strahl $\alpha = 32^{\circ} 47' 30''$, für $D = 33^{\circ} 0' 15''$, für $\beta = 33^{\circ} 32'$; Winkel der Prisma = $60^{\circ} 18'$.

396 Lopatkin: Einwirkung von Jodallyl und Zink

der Zusammensetzung $C_5H_9ClO_3$ sich bilden müsse, wie dies aus folgenden Gleichungen hervorgeht:

Die Oxydation des „Chloralkohols“ wurde mittelst eines Gemisches von dichromsaurem Kali und Schwefelsäure ausgeführt, und bei der Berechnung der Quantität des dichromsauren Kalis sind die oben angeführten Gleichungen zu Grunde gelegt. Auf 10 Grm. des Chloralkohols wurden 30 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 47 Grm. H_2SO_4 und 580 Grm. H_2O genommen. Das Gemisch wurde in einen mit Wasser abgekühlten Kolben gebracht, und dann die ganze Menge „Chloralkohol“ vorsichtig zugegossen. Die Reaction tritt sogleich nach dem Eingiessen des Chloralkohols ein und wird angezeigt durch Bräunung des Gemisches. Um eine zu weit gehende Spaltung des Alkohols zu verhindern, vermied ich Erwärmen und liess den Kolben mit dem Gemisch an einem warmen Orte so lange stehen, bis sein Inhalt dunkelgrün geworden war, wozu ungefähr eine Woche nöthig war. Unter solchen Bedingungen wurde eine Entwicklung von Kohlensäure nicht bemerkt.

Damit die durch die Oxydation muthmaasslich gebildete chlorhaltige Säure sich nicht zersetze, wurde das Produkt nicht zuvor destillirt, sondern unmittelbar mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers resultirte eine,

durch Chromoxydverbindungen grün gefärbte, flüssige Substanz von scharfem, an Acrolein erinnernden Geruch. Bei der Neutralisation dieser Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron schied sich eine geringe Menge Flüssigkeit von beissendem Geruch aus. Die Lösung des Natriumsalzes wurde von letzter Flüssigkeit durch nasse Filter getrennt, mit Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene, öartige, organische Säure mit Aether extrahirt und nach der Verjagung des meisten Aethers unter dem Exsiccator stehen gelassen, wo am andern Tage Kryställchen zu bemerken war. Aus dieser Säure wurde das Bariumsalz dargestellt.

Das Bariumsalz krystallisirt in kugeligen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Aggregaten. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

1) 1,6355 Grm. des durch Abpressen zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes erlitten durch Erhitzen auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,399 Grm.

2) 0,377 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes erlitten durch Erhitzen auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,028 Grm.

3) 0,4085 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit H_2SO_4 0,2145 Grm. BaSO_4 .

In Procenten:

Berechnet			
	$[(\text{C}_5\text{H}_8\text{ClO}_3)_2\text{Ba} + 8\text{H}_2\text{O}]$	$[(\text{C}_5\text{H}_8\text{ClO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}]$	$(\text{C}_5\text{H}_8\text{ClO}_3)_2\text{Ba}$
H_2O	24,65	7,56	—
Ba	—	—	31,13
Gefunden.			
	1.	2.	3.
H_2O	24,39	7,43	—
Ba	—	—	30,87

Das Natriumsalz wurde aus dem Bariumsalze dargestellt, wozu das letztere durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die organische Säure mit Aether extrahirt und dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt wurde. Dieses Salz ist ebenso leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt in kugeligen Aggregaten mit einem Molekül Wasser. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

1) 0,4025 Grm. des Salzes erlitten durch Erhitzen auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,0325 Grm.

398 Lopatkin: Einwirk. von Jodallyl und Zink etc.

2) 0,3700 Grm. des Salzes gaben durch Glühen mit H_2SO_4 0,1505 Grm. Na_2SO_4 .

In Procenten:

Berechnet für		Gefunden.	
$[\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}]$		1.	2.
H_2O	9,35	8,07	—
Na	—	—	13,17
	$\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}_3\text{Na}$		
	13,18		

Oben wurde mitgetheilt, dass nach Beendigung der Oxydation die Produkte mit Aether unmittelbar extrahirt wurden. Um zu constatiren, ob sich Ameisensäure bei der Reaction gebildet hat, unterwarf ich die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit der Destillation. Obwohl das Silbersalz, welches aus der flüchtigen Säure dargestellt wurde, alle Eigenschaften des ameisen-sauren Silbers besass, so enthielt dennoch dieses Salz eine Beimischung vom Silbersalz irgend einer chlorhaltigen Säure. Dieser Umstand verhinderte den quantitativen Nachweis der Ameisensäure.

Auf Grund der oben angeführten Analysen von Salzen der mit Aether extrahirten Säure kann man schliessen, dass die sich durch Oxydation bildende Säure die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}_3$ hat. Folglich geht diese Reaction in den Hauptzügen in Uebereinstimmung mit der in oben angeführten Gleichungen ausgesprochenen Auffassung vor sich. Eine mehr ins Einzelne gehende Untersuchung der so erhaltenen Chloroxyvaleriansäure behalte ich mir vor.

Ich bin der Meinung, dass, wenn man die in vorliegender Abhandlung dargelegten Beobachtungen zusammenfasst, wir mit Recht den Schluss ziehen können, dass durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Epichlorhydrin in der That ein „Chloralkohol“ sich nach den oben angeführten Gleichungen bildet, nämlich:

Die Frage, welcher von diesen isomeren Körpern in der That erzeugt wird, muss vor der Hand, bis neue Untersuchungen angestellt sind, unentschieden bleiben.

21. Ueber Isopropyl-Allyldimethylcarbinol und den Methyläther desselben

von

N. Kononowitz.

Von Dieff¹⁾ wurde der Nachweis geführt, dass das bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols sich bildende Nebenprodukt als Allyldimethylcarbinol zu betrachten ist, welches ein Atom Wasserstoff durch Isopropyl substituiert enthält. Dieff macht in seiner Mittheilung über dies Produkt auf die Anomalie, welche sich beim Verhalten desselben gegen Essigsäureanhydrid zeigt, aufmerksam. Dasselbe Produkt wurde auch von M. Putochin²⁾ im chemischen Laboratorium von Prof. W. Markownikoff untersucht; er kam auch zu der Ansicht, dasselbe sei ein alkoholischer Körper. Auf Grund der von Dieff durch Oxydation desselben erhaltenen Resultate wurde von Putochin die Constitution der Verbindung folgender Massen aufgefasst:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 27, 364.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2285.