Ueber die directe Vereinigung der Allyl-Verbindungen mit Chlorjod und unterchloriger Säure;

von *L. Henry**).

Man weiß, wie leicht sich die Allyl-Verbindungen im Allgemeinen durch Addition mit je 1 Molecul Chlor, Brom u. s. w. vereinigen; dasselbe findet mit anderen äquivalenten Molecularsystemen statt, namentlich mit dem Chlorjod JCl und der unterchlorigen Säure (HO)Cl. Diese Additionsercheinungen gehören zu den am Leichtesten realisirbaren; und die sie begleitende ziemlich intensive Wärmeentwicklung zeigt selbst eine ziemlich starke Verwandtschaft an.

Unter diesen verschiedenen Umständen bilden sich Glycerin-Aether.

Chlorjod, JCl. — Man kann diesen Körper in wässriger oder in ätherischer Lösung anwenden.

Der Allylalkohol $(C_3H_5)(HO)$ vereinigt sich mit dem Chlorjod in wässriger Lösung um so leichter, da diese beiden Körper in Wasser löslich sind und sich also innig mit einander mischen können. Die Einwirkung ist sehr lebhaft und die Wärmeentwicklung beträchtlich; um die Intensität derselben zu mäßigen, setzt man die Lösung des Chlorjods in kleinen Mengen zu dem mit Wasser verdünnten Allylalkohol. Es findet sofort Entfärbung statt und die beiden Flüssigkeiten beginnen sich zu mischen. Nach einiger Zeit, wenn die angewendete Menge des Alkohols ganz oder nahezu ganz umgewandelt ist, scheidet sich das Product in Form einer farblosen dicken Flüssigkeit von beträchtlichem spec. Gewicht

*) Compt. rend. LXX, 864.

ab. Man giebt noch unten in das Gefäß Chlorjod, bis diese Flüssigkeit sich schwach gelb färbt.

Diese Vereinigung des Chlorjods mit dem Allylalkohol giebt zur Demonstration einer Additionerscheinung einen sehr interessanten und instructiven Vorlesungsversuch ab.

Das in solcher Art gebildete Chlorojodhydrin $(C_3H_5)(HO)JCl$ zeigt dieselben Eigenschaften, wie der von Re boul *) durch Vereinigung des Epichlorhydrins mit Jodwasserstoffsäure dargestellte Jodchlorwasserstoffsäure-Aether des Glycerins.

Mit dem Allylbromür $(C_3H_5)Br$ giebt das Chlorjod ein Chlorobromojodhydrin $(C_3H_5)BrJCl$, wie das von mir durch die Einwirkung des Fünffach-Bromphosphors PBr_5 auf das Chlorojodhydrin $(C_3H_5)ClJ(HO)$ oder durch die des Fünffach-Chlorphosphors PCl_5 auf das Bromojodhydrin $(C_3H_5)BrJ(HO)$ erhaltene. Ich beabsichtige, auf dieses interessante Product in einer besonderen Mittheilung zurückzukommen.

Das Allylchlorür $(C_3H_5)Cl$ vereinigt sich auch leicht mit dem Chlorjod; schüttelt man es mit der wässerigen Lösung des letzteren, so senkt sich das zuerst aufschwimmende Allylchlorür bald in den unteren Theil der Flüssigkeit. Das Resultat der Vereinigung ist das Bichlorojodhydrin $(C_3H_5)Cl_2J$, welchen Körper ich auch durch Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors PCl_5 auf das Chlorojodhydrin $(C_3H_5)ClJ(HO)$ erhalten habe. — Ich erinnere hier daran, dafs dieselbe Verbindung bereits durch Simpson **) bei Behandlung des Allyljodürs $(C_3H_5)J$ mit Chlorjod erhalten worden war :

Dafs bei dieser Reaction eine grofse Menge Jod frei wird, complicirt die Reinigung des Productes und erschwert dieselbe.

*) Ann. chim. phys. [3] LX, 29 (1860) [diese Ann. Suppl.-Bd. I, 226].

**) Diese Annalen CXXXVI, 141.

324 *Henry, directe Vereinigung der Allyl-Verbindungen*

Unterchlorige Säure $(\text{HO})\text{Cl}$. — Das Allylbromür $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Br}$ vereinigt sich mit dieser Säure lebhaft und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Man schüttelt das Bromür mit der wässerigen Lösung der Säure; man muß zur Vermeidung oxydirender Wirkungen von Zeit zu Zeit abkühlen, indem man den Kolben in Wasser eingetaucht hält. Es entsteht auf diese Art Chlorbromhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{BrCl}(\text{HO})$, identisch mit dem von Reboul *) durch Vereinigung der Chlorwasserstoffsäure mit Epibromhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{BrO}$ oder der Bromwasserstoffsäure mit Epichlorhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{ClO}$ dargestellten. — Diese Reaction geht sehr glatt vor sich.

Das Allylchlorür $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}$ vereinigt sich auch sehr energisch mit der unterchlorigen Säure. Das Chlorür, welches zuerst auf der Lösung der Säure aufschwimmt, sinkt nach ganz kurzem Schütteln zu Boden, unter Bildung einer farblosen, sehr schweren öligen Flüssigkeit. Diese ölige Schichte ist ein Gemische von unverändert gebliebenem Allylchlorür und dem Additionsproducte desselben : dem Dichlorhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2(\text{HO})$, welches man leicht durch einige Destillationen abscheiden kann. — Das von mir erhaltene Dichlorhydrin zeigt dieselben Eigenschaften wie das aus dem Glycerin dargestellte : es ist ein ziemlich dickflüssiges Liquidum, vom spec. Gewichte 1,3699 bei $+9^\circ$; es siedet bei 175 bis 180° . Mit Aetzkali giebt es schon bei gewöhnlicher Temperatur Epichlorhydrin.

Der Allylalkohol selbst wirkt in ziemlich intensiver Weise auf die unterchlorige Säure ein; die beiden Flüssigkeiten lassen, indem sie sich mischen, erheblich viel Wärme frei werden; das Product dieser Reaction ist wahrscheinlich Monochlorhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{HO})_2\text{Cl}$.

*) Ann. chim. phys. [3] LX, 28 [diese Ann. Suppl.-Bd. I, 225 u. 227].

Alle in diesem Aufsätze besprochenen Körper sind analysirt worden; ich werde diese Analysen, wie auch die Einzelheiten meiner Versuche, in einer ausführlicheren Abhandlung über die vom Glycerin sich ableitenden Verbindungen mittheilen.

Ueber Dampfdichten der Essigsäure;

von *Alex. Naumann.*

Nachstehende Versuche bezweckten die Erlangung genauerer Kenntniss über die Ursache der abnormen und zwar zu grossen Dichten, welche die Dämpfe aller untersuchten Flüssigkeiten in der Nähe des Siedepunkts zeigen, bis zu 30 oder 40°, der Essigsäuredampf sogar bis zu 100° über demselben. Es könnte diese Abweichung von der normalen, bei höherer Temperatur eintretenden Dichte entweder dadurch bedingt sein, dafs die wechselseitige Anziehung der Molecule in der mittleren Entfernung noch nicht verschwindend klein ist, oder dadurch, dafs in Folge der verschiedenen Bewegungszustände der einzelnen fortwährend aneinander stofsenden Molecule sich mitunter noch Gruppen der bei höherer Temperatur d. i. bei gröfserer lebendiger Kraft der Bewegung nur für sich bestehenden Molecule bilden; oder endlich dadurch, dafs die beiden aufgeführten Ursachen zusammenwirken.

Die bis jetzt über die Dichte des nicht gesättigten Essigsäuredampfs vorliegenden Versuche *) zeigen, dafs der Essigsäuredampf bei steigender Temperatur sich bedeutend stärker ausdehnt als Luft, bis ihm bei gewöhnlichem Druck gegen 250° die der Formel $C_2H_4O_2$ entsprechende normale

*) Cahours, diese Annalen 1845, LVI, 176; Bineau, das. 1846, LX, 158; Playfair und Wanklyn, das. 1862, CXXII, 247; Horstmann, das. 1868, Suppl.-Bd. VI, 51.