VIII.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Amylen.

Von

Prof. A. Bauer.

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Mai 1866.)

Die Einwirkung von Chlor auf Amylen wurde bisher nicht näher studirt, nur Guthrie*) giebt an, dass bei dieser Reaction stets grösse Mengen von Chlorwasserstoff entwickelt werden, was auf die Bildung von Chlorsubstitutionsproducten hinweist. Da ich zufällig im Besitze einer grösseren Menge von Amylen war, so habe ich auch das Studium der Einwirkung von Chlor auf diese interessante Substanz in den Kreis meiner Arbeiten gezogen und war hierbei vorzugsweise von der Hoffnung geleitet, hohe Substitutionsproducte zu bekommen, aus denen durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung, wasserstoffarme Kohlenwasserstoffe dargestellt werden könnten.

Ich habe zu dem Behufe mehrere hundert Grammen von reinem Amylen in einen langhalsigen Kolben gebracht, diese durch eine Frostmischung auf 15° C. unter Null abgekühlt und nun einen raschen Strom von Chlorgas durch das Amylen geleitet, wobei nur eine ganz schwache Entwicklung von Salzsäuregas beobachtet wurde, die Flüssigkeit jedoch grosse Mengen von Chlor aufnahm. Als durch fortgesetztes Einleiten von Chlor der Siedepunkt der Flüssigkeit gestiegen war, wurde der Ballon aus der Frostmischung herausgenommen und mit kaltem Wasser umgeben, welches später während beständigem Durchleiten von Chlor durch das Amylen, anfangs schwach, dann aber bis zum Kochen erwärmt wurde.

Die so erhaltene Flüssigkeit wurde nach dem Waschen mit alkalihaltigem Wasser und nachherigem Trocknen durch Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen. Dieselbe fing bei etwa 40° C. zu sieden an; der Siedepunkt stieg

*) Ann. der Chem. u. Pharm. 116.

aber rasch höher und erhob sich zuletzt bis über 240° C. Durch wiederholte Destillation der einzelnen Partien wurden endlich folgende Producte abgeschieden:

1) Aus den flüchtigsten Theilen bekam man eine bei $90\text{--}95^{\circ}$ C. siedende leicht bewegliche Flüssigkeit, welche, der Analyse unterworfen, Zahlen gab, die sehr nahe mit den für die Formel $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$ berechneten übereinstimmen. Dieses Product ist als *gechlortes Amylen* zu betrachten und wird in nicht sehr grosser Menge bei der Einwirkung des Chlors auf Amylen gebildet, auch war es trotz wiederholter Destillation nicht möglich, dasselbe in völlig reinem Zustande zu erhalten. Das erhaltene Product ergab bei der Chlorbestimmung folgendes Resultat:

0,4178 Grm. Substanz gaben 0,5832 Grm. Chlorsilber, was einem Procentgehalte von 34,52 entspricht. Die obige Formel verlangt 33,97 p.C.

Das spec. Gew. dieses Productes wurde bei 0° zu 0,9992 und das spec. Gew. des Dampfes desselben gleich 3,82 (die Rechnung erfordert 3,62) gefunden.

2) Die grösste Menge der gechlorten Flüssigkeit ging bei der Destillation bei der Temperatur von 145° C. über und erwies sich als *Amylenchlorid* $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$, welcher Körper zuerst von Guthrie durch Einwirkung von Phosphorechlorid auf Amylen erhalten wurde.

Die Analyse dieses Productes ergab folgende Zahlen:

0,355 Grm. Substanz gaben 0,719 Grm. Chlorsilber und 0,4762 Grm. Substanz gaben 0,762 Grm. Kohlensäure und 0,3146 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.		Gef.
Kohlenstoff . . .	41,58	$\text{C}_5 =$	42,55
Wasserstoff . . .	7,34	$\text{H}_{10} =$	7,09
Chlor	50,10	$\text{Cl}_2 =$	50,35
	<u>99,02</u>		<u>99,99</u>

Das spec. Gew. dieser Flüssigkeit wurde bei 0° gleich 1,2219 gefunden.

3) Aus dem bei $160\text{--}190^{\circ}$ destillirten Theil der Flüssigkeit wurde durch Abkühlen mittelst einer Frostmischung

eine nicht unbeträchtliche Menge von weissen federartigen Krystallen abgeschieden, welche auf ein Filter gesammelt und durch Abpressen zwischen Papier von der anhängenden Flüssigkeit befreit wurden. Diese Krystalle wurden nachher durch Sublimation völlig gereinigt und ergaben der Analyse unterworfen, folgende Resultate:

0,332 Grm. Substanz gaben 0,1757 Grm. Wasser und 0,4016 Grm. Kohlensäure und 0,1579 Grm Substanz gaben 0,387 Grm. Chlorsilber.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.		Gef.
Kohlenstoff . . .	34,01	$C_5 =$	34,19
Wasserstoff . . .	6,06	$H_9 =$	5,13
Chlor	60,62	$Cl_3 =$	60,68
	100,63		100,00

Die Zahlen stimmen mit den für die Formel $C_5H_9Cl_3$ berechneten sehr nahe überein und die vorliegende Substanz ist demnach als *gechlortes Amylenchlorid* zu betrachten. Dasselbe erinnert in allen Eigenschaften an das von mir*) durch Einwirkung von Brom auf gebromtes Amylen bereitete *gebromte Amylenbromid*, bildet weisse *kampherartige* Krystalle und ist offenbar durch Einwirkung des Chlors auf das gechlorte Amylen entstanden nach folgender Gleichung:

Die von den Krystallen abgepresste Flüssigkeit zeigte einen Chlorgehalt, welcher ebenfalls derselben Formel genau entspricht und enthält daher wahrscheinlich eine dem gechlorten Amylenchlorid isomere und etwa durch Substitution aus Amylenchlorid entstandene Verbindung. Da es jedoch bei der geringen Menge von Material nicht möglich war, diese Flüssigkeit ganz frei von den Krystallen zu erhalten, so konnte diess auch nicht mit völliger Sicherheit ermittelt werden.

4) Eine nicht unbeträchtliche Menge der Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Chlor auf Amylen erhalten

*) Dies. Journ. 84. 271.

wurde, ging bei 220—230° C. über und ergab, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

0,5276 Grm. Substanz gaben 1,4474 Grm. Chlorsilber, was 67,8 p.C. Chlor entspricht und 0,5212 Grm. Substanz gaben 1,474 Grm. Silberchlorid, entsprechend 68,49 p.C. Chlor. Im Mittel aus zwei mit Substanzen von verschiedener Bereitung vorgenommenen Chlorbestimmungen enthält demnach diese Substanz 68,14 p.C. Chlor.

0,5196 Grm. dieser Substanz lieferten ferner 0,547 Grm. Kohlensäure und 0,1908 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.		Gef.
Kohlenstoff . . .	28,70	$\text{C}_5\text{H}_8 =$	28,6
Wasserstoff . . .	4,00	$\text{H}_8 =$	3,8
Chlor	68,14	$\text{Cl}_4 =$	67,6
	100,84		100,0

Diese Substanz, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Amylen bei 100° C. in beträchtlicher Quantität gebildet wird, ist demnach als *zweifach gechlortes Amylenchlorid* $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl}_2$ zu betrachten. Dieselbe stellt eine wasserhelle nicht unangenehm riechende Flüssigkeit dar, welche sich beim Destilliren schwach zersetzt, mit grünesäumter Flamme brennt und bei 0° eine Dichte von 1,4292 zeigt.

Das zweifach gechlorte Amylenchlorid wurde, in der Hoffnung, hieraus den Kohlenwasserstoff C_5H_8 zu erhalten, der Einwirkung der alkoholischen Kalilösung unterworfen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur aus derselben eine beträchtliche Menge von Chlorkalium abschied, aber obschon man die Substanz im zugeschmolzenen Glasrohre mit der weingeistigen Kalilösung durch 24 Stunden im Oelbade auf 120—130° C. erhitzte, so konnte doch kein völlig chlorfreies Product erhalten werden. Der Chlorgehalt fiel zwar beträchtlich unter die für ein Atom berechnete Menge, das erhaltene Product zersetzte sich jedoch unter Kohleabscheidung so stark beim Destilliren, dass die weiteren Versuche zur Bereitung eines neuen Kohlenwasserstoffes auf die eben angedeutete Weise vorläufig aufgegeben wurden.