

## Ueber die Einwirkung des Chlors auf Trimethylen;

von

G. Gustavson.

Das Chlor wirkt auf Trimethylen substituierend ein, also ganz anders, als das Brom. Die Reaction hängt von der Beleuchtung ab. Im Dunkeln bemerkt man fast keine Einwirkung; unter dem Einfluss des directen Sonnenlichtes geht sie aber unter Explosion vor sich. Um die Reaction zu mässigen, müssen die Gase in zerstreutem, aber ziemlich starkem Tageslichte auf einander wirken. Vor allem habe ich mich bemüht, das Wesen des Processes aufzuklären. Zu dem Zwecke wurden einige Versuche mit trocknen und gemessenen Gasen ausgeführt. Es ergab sich aus diesen Versuchen, dass die Menge des Chlorwasserstoffs, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Trimethylen sich bildet, fast genau der Hälfte des in Reaction eingetretenen Chlors entspricht. So z. B. habe ich einmal 2,05 Grm. Chlorwasserstoff, statt des berechneten 2,22 Grm. erhalten. Ein anderes Verfahren hat statt 1,782 Grm. Chlorwasserstoff 1,606 Grm. geliefert. Die Substitution spielt also im Process eine überwiegende Rolle. Da meines Wissens keine solchen Versuche mit Propylen gemacht waren<sup>1)</sup>, so habe ich 1 Lit. Propylen mit  $\frac{3}{4}$  Lit. Chlor und etwas Wasser zusammengebracht. Die Reaction war viel rascher beendet als im gleichen Falle mit Trimethylen. Es hatten sich 0,47 Grm. Chlorwasserstoff gebildet. Diese Menge repräsentirt etwas mehr, als  $\frac{1}{3}$  der Hälfte des Chlors. Es findet also bei der Einwirkung des Chlors auf Propylen nicht nur Addition, sondern auch Substitution statt.

Der Apparat, in welchem ich die Gase zusammenbrachte, um die Chlorsubstitutionsprodukte des Trimethylens in grösserem Maassstabe zu bekommen, war ein Ballon aus Glas von  $7\frac{1}{4}$  Lit. Inhalt, versehen mit zwei Tubulis. Um die Möglichkeit zu haben, die Gase ein- und überführen zu können, diente

---

<sup>1)</sup> Isobutylen giebt mit Chlor nur Substitutionsprodukte, vergl. Scheschukow, Journ. der Russ. Ph. Ch. Ges. 1884, S. 478.

der obere weitere Tubulus des Ballons, in welchem ein Stöpsel mit drei durchgehenden Röhren eingeschliffen war. Der untere engere Tubulus war in der Oeffnung eines kleinen Hahntrichters eingeschliffen, welcher letztere bestimmt war, die flüssigen Produkte der Reaction zu sammeln. Nach einigen Vorversuchen, welche gezeigt hatten, dass man zu demselben Resultate gelangt, wenn die Gase in trockenem oder in feuchtem Zustande auf einander einwirken, habe ich weitere Versuche stets in Gegenwart von Wasser ausgeführt. Der Ballon war von Anfang an ganz mit Wasser gefüllt. Darauf wurden in denselben ungefähr 7 Lit. Trimethylen eingeleitet, so dass etwa 500 Grm. Wasser im Ballon und im Hahntrichter verblieben. Wenn man dann bei gleichzeitiger Abkühlung des Ballons etwas Chlor einleitete, so verminderte sich nach der eingetretenen Reaction der Druck innerhalb. Unter derartig obwaltenden Umständen kann begreiflicher Weise der Process weiter betrieben werden, indem man das Chlor und Trimethylen in beliebigen Verhältnissen aus zwei Gasometern in den Ballon treten lässt. Dieses Verfahren bietet die Bequemlichkeit, dass man keine aus dem Ballon austretende Gase bekommt, und alle Produkte der Reaction in demselben verbleiben, indem Chlorwasserstoff vom Wasser absorbiert wird, und die öltartige Flüssigkeit sich im Hahntrichter unter dem Wasser ansammelt.

Es wurden mit Hülfe des beschriebenen Apparates zwei Versuche in grösserem Maassstabe ausgeführt. Beim ersten Versuche waren 48,7 Lit. Chlor und 39,7 Lit. Trimethylen der gegenseitigen Einwirkung ausgesetzt. Er lieferte 130 Grm. Chlorsubstitutionsprodukt des Trimethylens; der bei dieser Reaction gebildete und vom Wasser absorbierte Chlorwasserstoff wog nach directer Bestimmung 70,08 Grm. Ein zweiter Versuch, bei welchem 38 Lit. Trimethylen mit 75,25 Lit. Chlor angewandt worden waren, lieferte 166 Grm. Oel, welche Gewichtsmenge, wie im ersten Falle, nur nach Waschen mit Wasser, Trocknen und Kochen mit aufsteigendem Kühler bestimmt wurde. Die Menge des gefundenen Chlorwasserstoffs betrug beim zweiten Versuche 97,09 Grm. Aus beiden Portionen Oel konnte ich nur ein Produkt herausfractioniren, welches nach mehrmaliger Fractionirung im Ganzen gegen 150 Grm. betrug und bei 75° siedete. Freilich waren niedriger

(40°—75°), wie auch höher siedende Portionen (75°—155°) verblieben, aber die Menge derselben war stets zu gering, um etwas Einheitliches daraus zu fractioniren.

Das gewonnene, bei 75° (746 Mm. T. in D.) siedende Produkt stellte sich als Dichlortrimethylen heraus. Bei der Analyse desselben wurden folgende Daten gefunden:

1. 0,2647 Grm. gaben 0,311 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,088 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  = 32,04 % C und 3,69 % H.

2. 0,148 Grm. gaben 0,3815 Grm.  $\text{AgCl}$  = 63,73 % Cl.

3. 0,248 Grm. gaben 0,637 Grm.  $\text{AgCl}$  = 63,54 % Cl.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ :	1.	2.	3.
C	32,43	32,04	—	—
H	3,60	3,69	—	—
Cl	63,97	—	63,73	63,54

Das Resultat der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer war 3,6 statt 3,8. (Substanz = 0,0674 Grm., Luft = 15,8 Ccm. bei 755 Mm. und 18,5°). Das spec. Gew.  $d_{15}^{15} = 1,206$ .

Das Dichlortrimethylen ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche im Wasser fast ganz unlöslich ist. Seinem chemischen Charakter nach zeichnet es sich vor allem durch grosse Beständigkeit aus. Um übereinstimmende Resultate bei der Bestimmung des Chlors in demselben zu erzielen, ist es nothwendig, die stärkste Salpetersäure zu nehmen und die Röhren, mindestens 10 Stunden lang auf 180° zu erhitzen. Das Gesagte gilt auch für die Portionen, welche höher und niedriger sieden, als  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Beim Erhitzen von 3 Grm. des  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$  mit 14,5 Grm. Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 180°—190° waren während 20 Stunden nur 0,095 Grm. Chlorwasserstoff gebildet worden. Man kann  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$  nicht nur über Natrium destilliren, sondern auch mit demselben in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang auf 140° erhitzen, ohne dass irgend eine Einwirkung des Natriums sich zeigt. Bei 160° bis 165° tritt eine eigenthümliche Reaction ein. Alles verwandelt sich in eine dunkelgraue, leicht zerreibliche Masse, welche beim Behandeln mit Wasser Chlornatrium abgibt, und sich in eine gelbliche, amorphe Substanz verwandelt. Diese Reaction soll später näher untersucht werden. Beim Oeffnen der Röhren, in welchen die Reaction des Natriums auf  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$  vollendet ist, bemerkt man keinen Druck. Wenn man  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$  mit

Alkohol und Zinkstaub mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, so bemerkt man sehr langsame Gasausscheidung. Das Gas besteht aber der Hauptmasse nach aus Wasserstoff; nur sehr wenig Trimethylen findet sich beigemengt. Die Versuche der Einwirkung des Broms auf  $C_3H_4Cl_2$  haben ein positives Resultat geliefert. Wenn man  $C_3H_4Cl_2$  und Brom in molekularen Gewichtsverhältnissen in Röhren mit etwas Wasser einschmilzt und die Röhren der Wirkung des directen Sonnenlichtes während 4—5 Sommertagen aussetzt, so entfärbt sich das Gemisch. Hier vollzieht sich sehr langsam ein Additionsprocess. Nach Vollendung des Processes findet man nur sehr wenig Bromwasserstoff im Wasser gelöst. So z. B. bei der Verbindung von 1,62 Grm.  $C_3H_4Cl_2$  mit 2,3 Grm. Brom habe ich nur 0,081 Grm. Bromwasserstoff gefunden. Bei der Verbindung von 15 Grm.  $C_3H_4Cl_2$  mit 22 Grm. Brom hatten sich 0,8586 Grm. Bromwasserstoff gebildet. Es ist aber auch möglich ohne Sonnenlicht, vermittelst Erwärmens die erwähnte Addition zu bewerkstelligen; sie vollzog sich in zugeschmolzenen Röhren innerhalb 3—4 Stunden bei einer Temperatur von  $140^{\circ}$ — $150^{\circ}$ . Im letzteren Falle aber verläuft der Process weniger glatt, weil sich sehr ansehnliche Quantitäten von Bromwasserstoff bilden, so dass nur ungefähr  $\frac{2}{3}$  des genommenen Broms direct addirt werden. Wenn man aber weder Sonnenlicht noch Temperaturerhöhung anwendet, so erfolgt der Additionsprocess erst in einem Zeitraum von mehreren Wochen. Aus dem oben Gesagten ist ersichtlich, dass Dichlortrimethylen sich mit dem Brom weit schwieriger verbindet, als Trimethylen. Man könnte daraus schliessen, dass bei den höheren Chlorsubstitutionsprodukten des Trimethylens die Eigenschaft, mit Brom sich zu verbinden, noch mehr abnimmt. Die vorläufigen Versuche mit hochsiedenden Produkten, hervorgegangen aus der Einwirkung des Chlors auf das Trimethylen, scheinen diese Voraussetzung zu bestätigen.

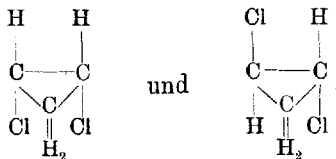
Die Verbindung  $C_3H_4Cl_2Br_2$  ist eine schwere, farblose Flüssigkeit, welche fast ohne Zersetzung bei  $203^{\circ}$ — $207^{\circ}$  (T. in D., 770 Mm.) siedet. Die Analyse lieferte folgende Daten:

1. 0,172 Grm. gaben 0,4195 Grm. (AgCl + AgBr).
2. 0,3958 Grm. gaben 0,9644 Grm. (AgCl + AgBr). Davon verloren beim Erhitzen im Chlorstrome 0,956 Grm. 0,1288 Grm.

	Theorie:	Versuch:
Cl	26,19	25,98 %
Br	59,04	59,02 „

Zur Frage über die Constitution des Dichlortrimethylens mögen hier zur Zeit folgende Betrachtungen Platz finden. Vor allem muss man zugestehen, dass keine von den bekannten Verbindungen  $C_3H_4Cl_2$  mit Dichlortrimethylen identisch zu sein scheint. Freilich siedet eine von diesen, nämlich Allylendichlorid,  $CH_3 \cdot CCl:CHCl$ , bei  $75^\circ$ , aber seine Verbindung mit Brom siedet nach Friedel und Silva<sup>1)</sup> bei  $190^\circ$ , und nach Pinner<sup>2)</sup> bei  $188^\circ$ , also verschieden von der Verbindung  $C_3H_4Cl_2Br_2$ , welche ich aus Dichlortrimethylen erhalten habe. Bedenklich könnte noch der Umstand erscheinen, dass Allylendichlorid nach Friedel und Silva mit Brom sich weniger energisch verbindet (*»l'action du brom est plus tranquille«*), als seine Isomeren. Aber aus den Abhandlungen über diesen Gegenstand ist ersichtlich, dass die Reaction keine besonderen Massregeln erfordert. Pinner<sup>3)</sup> sagt sogar, dass „durch allmähliches Hinzufügen von einem Molekül Brom zu einem Molekül  $C_3H_4Cl_2$ “<sup>4)</sup> in leichtester Weise ein farbloses, schweres, bei  $188^\circ$  siedendes Oel zu erhalten ist. Die anderen Verbindungen von der Formel  $C_3H_4Cl_2$  sind schon dadurch vom Dichlortrimethylen verschieden, dass keine von ihnen den Siedepunkt:  $75^\circ$  hat.

Das Dichlortrimethylen kann aber in drei Isomeren auftreten. Eine von ihnen wird durch folgende Formel  $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CCl_2 \end{array}$  ausgedrückt. Die beiden anderen haben dieselbe Structurformel, aber sind räumlich isomer:



<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 17, 386.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 179, 44.

<sup>3)</sup> A. a. O.

<sup>4)</sup> In der Abhandlung von Pinner steht  $C_3H_2Cl_2$ , man muss aber lesen  $C_3H_4Cl_2$ .

Nun fragt es sich, welche der Isomeren ich in Händen gehabt habe. Obgleich diese Frage zur Zeit nicht endgültig entschieden werden kann, so spricht alles dafür, dass meine Verbindung die Constitutionsformel  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CCl}_2 \end{array}$  haben wird. Diese Verbindung siedet voraussichtlich niedriger, als andere Isomere und im Einklang damit steht die Thatsache, dass die Portionen, welche von  $75^\circ$ — $125^\circ$  siedend, denselben Chlorgehalt zeigen, wie  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Ferner zeigt es sich, dass Dichlortrimethylenbromid,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2$ , welches ich dargestellt habe, wahrscheinlich eine ähnliche Structur der Kohlenwasserstoffradicale hat, wie  $\alpha$ -Epidichlorhydrinbromid,  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CClBr}.\text{CH}_2\text{Br}$ , weil diese Verbindungen bei gleichen Temperaturen ( $203^\circ$ — $207^\circ$  und  $205^\circ$ ) siedend. In Wirklichkeit siedend die isomeren Chlorbromverbindungen der Propan- und Aethanreihen bei sehr naheliegenden Temperaturen, wenn in ihnen die Structur von Kohlenwasserstoffradicalen dieselbe ist. So siedet z. B.  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{Cl}$  nach Darmstädter<sup>1)</sup> bei  $195^\circ$ — $200^\circ$ , die Verbindung  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHCl}.\text{CH}_2\text{Br}$  aber nach Berthelot und Luca<sup>2)</sup> bei  $200^\circ$ . Zwei Dichlordibromäthane,  $\text{CHBr}_2.\text{CHCl}_2$  und  $\text{CHBrCl}.\text{CHBrCl}$  siedend nach Sabanéeff<sup>3)</sup>: das erste bei  $195^\circ$ — $200^\circ$ , das zweite bei  $190^\circ$ — $195^\circ$ . Diese Analogien in Betracht ziehend, wird die wahrscheinlichste Formel für Dichlortrimethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CCl}_2.\text{CH}_2\text{Br}$  sein. Diese Formel aber setzt voraus, dass: 1. die Structur des Dichlortrimethylens  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CCl}_2 \end{array}$  ist, 2. das Brom sich zu Dichlortrimethylen zwischen zwei Methylene anlagert, also in ähnlicher Weise zum Trimethylen selbst.

Weitere Daten über Chlorsubstitutionsprodukte des Trimethylens, welche ich bald mitzutheilen hoffe, werden erweisen, ob diese Ansichten richtig sind.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 152, 320.

<sup>2)</sup> Ber. 1857, S. 476.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 216, 257.

Moskau, im Juli 1890.