

## Zur Frage über die Structur des Isobutylen- chlorhydrins;

von

K. Krassusky.

(Eine Antwort an Herrn Arthur Michael.)

Im Hefte 13—14 dies. Journ.<sup>1)</sup> ist eine Abhandlung von Hrn. Michael über die isomeren Isobutylenchlorhydrine u.s.w. erschienen, die ich nicht unbeantwortet lassen kann. — Am 9./21. September 1899, in der Sitzung der Russischen Physico-Chemischen Gesellschaft habe ich<sup>2)</sup> einen Vortrag gehalten über die Einwirkung von Wasser auf Chlorhydrine; unter anderem habe ich die Frage über die Constitution des Isobutylenchlorhydrins erörtert, und war zu der Ueberzeugung gekommen, dass auf Grund der Arbeiten von Butlerow und Henry ihm die Constitution  $(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{OH}$ , wie es früher geschah, nicht zugeschrieben werden kann. Zu dieser Zeit hatte Michael noch nirgends einen Zweifel an der allgemein angenommenen Constitution des Isobutylenchlorhydrins ausgesprochen. Das Referat über meinen Vortrag erschien in deutscher Sprache in der Chemiker-Ztg.<sup>3)</sup> vom 28. Oct. 1899, und in französischer Sprache<sup>4)</sup> im Anfange 1900; in dem letzten Referate ist angegeben, dass die Structur des Isobutylenchlorhydrins als nicht festgestellt zu betrachten ist und der Verfasser sich zu Gunsten der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{Cl}$  ausspricht.

Nach diesem Vortrage setzte ich die Arbeit über Isobutylenchlorhydrin fort, und auf Grund von Ueberlegungen, die ich später in meiner ausführlichen Abhandlung ausgesprochen habe<sup>5)</sup>, arbeitete ich eine Methode aus, nach welcher es mir gelang, die Structur des Isobutylenchlorhydrins festzustellen, in der Ueberzeugung, dass nach meinem erwähnten Vortrage ich auf diesem Gebiet ruhig arbeiten könnte. Im December 1899,

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 64, 102.

<sup>2)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 668.

<sup>3)</sup> Chem. Ztg. 1899, S. 930.      <sup>4)</sup> Bull. 24, 236.

<sup>5)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 1.

als ich schon die Structur des Isobutylenchlorhydrins experimentell festgestellt hatte und zur Untersuchung über die Constitution des Trimethyläthylenchlorhydrins übergegangen war, kam in St. Petersburg das Heft dieses Journals an, mit der zweiten Hälfte der Arbeit von Michael<sup>1)</sup>: „Ueber einige Gesetze und deren Anwendung in der organischen Chemie“. Ich las die Arbeit im Januar 1900, und obgleich in einer Anmerkung<sup>2)</sup> daselbst auch angedeutet war, dass Michael eine Untersuchung über Addition von unterchloriger Säure zu Isobutylen angefangen hat, so musste ich doch aus dem Haupttexte schliessen, dass Michael mit der alten Formel des Isobutylenchlorhydrins einverstanden sei, da er z. B. Folgendes sagt: „Die anscheinende Hauptbildung von  $(\text{CH}_3)_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{OH}$  aus Isobutylen schliesst der Vorgang nach I aus, während nach II man gerade ein solches Resultat erwarten sollte.“

In der nächsten Sitzung der Russischen Physiko-Chemischen Gesellschaft vom 3./16. Februar 1900 trug ich<sup>3)</sup> die Arbeit über die Constitution des Isobutylenchlorhydrins in derselben Form vor, wie sie nachher als ausführliche Abhandlung<sup>4)</sup> gedruckt ist. Die entsprechenden Referate erschienen deutsch<sup>5)</sup> Anfang März 1900 und französisch<sup>6)</sup> im Herbst 1900. Keine von diesen meinen Arbeiten wird von Michael citirt; statt dessen erklärt er, dass er nur aus dem Referat<sup>7)</sup> meiner ausführlichen russischen Abhandlung, welche im Mai oder Juni dieses Jahres erschienen ist, erfahren habe, dass ich in diesem Gebiete arbeite.

Dass die Untersuchung, welche Michael beabsichtigte, schon von mir früher ausgeführt war, habe ich Michael persönlich nicht mitgetheilt, sondern dieselbe direct in russischer Sprache veröffentlicht, und zwar aus folgenden Ueberlegungen.

In der Abhandlung von Michael „Ueber einige Gesetze und deren Anwendungen etc.“ werden fortwährend russische Chemiker citirt, so dass es mir schien, dass die Arbeiten

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 60, 409. Das Heft ist am 7. December 1899 abgeschlossen.

<sup>2)</sup> Das. S. 465.

<sup>3)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 84.

<sup>4)</sup> Das. 33, 1.

<sup>5)</sup> Chem. Ztg. 1900, S. 195; Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 271.

<sup>6)</sup> Bull. 24, 869.

<sup>7)</sup> Chem. Centralbl. 72, 995.

russischer Chemiker ihn äusserst interessiren und er mit denselben fortlaufend sehr bekannt ist. In dieser Abhandlung erwähnt er<sup>1)</sup> z. B. eine Arbeit Markownikow's „Materialien zu der Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome in chemischen Verbindungen“, welche nur in russischer Sprache existirt. Folglich schien Michael die Möglichkeit und das Interesse zu haben, russische Arbeiten in russischer Sprache kennen zu lernen. Aber auch abgesehen von den Arbeiten in russischer, als einer wenig zugänglichen Sprache, war meine Voraussetzung über die Unzulässigkeit der gebräuchlichen Formel des Isobutylenchlorhydrins schon vor  $1\frac{1}{2}$  Jahren in französischer Sprache bekannt geworden, und das Referat meines Vortrags über die Structur des Isobutylenchlorids erschien deutsch schon 3 Monate nach der Mittheilung von Michael, dass er die Absicht habe, die Anlagerung der unterchlorigen Säure zu Isobutylen zu studiren. Folglich hatte Michael die Möglichkeit schon vor  $1\frac{1}{2}$  Jahren, meine Arbeit über die Constitution des Isobutylenchlorhydrins kennen zu lernen.

Was die Methoden betrifft, welche wir unabhängig von einander angewendet hatten, Michael zur Bestätigung der Structur des Propylenchlorhydrins und ich beim Isobutylenchlorhydrin, so kann ich Folgendes beifügen.

Michael schreibt sich vollkommen die Methode zu, die Constitution der Chlorhydrate durch Abspaltung von Wasser festzustellen. Indessen hatte Henry<sup>2)</sup> schon 1874 auf die Dehydratation durch Phosphorsäureanhydrid hingewiesen, als eine Reaction, die den Charakter der Chlorhydrate aufklären könne. Michael benutzte diese Reaction unmittelbar zur Bestätigung der Formel des Propylenchlorhydrins. Ich meinerseits habe dieselbe Reaction beim Isobutylenchlorhydrin etwas modificirt, und zwar habe ich statt Phosphorsäureanhydrid entwässerte Oxalsäure benutzt, was  $1\frac{1}{2}$  Jahre später in seiner letzten Arbeit auch Michael bei dem Isobutylenchlorhydrin that.

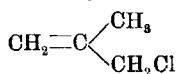
Es bleibt nur noch übrig, mein Bedauern auszusprechen, dass Michael seine ausführliche Arbeit über die Constitution des Isobutylens noch nicht veröffentlicht hat, obgleich nach

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 60, 288.

<sup>2)</sup> Ber. 7, 70.

seinen Worten die Arbeit schon vor einem Jahre fertig war, da es mich sehr interessiren würde, die Resultate unserer Arbeiten zu vergleichen.

Michael's Kritik des experimentellen Theiles meiner Arbeit betrifft nur einen Punkt, aber auch dieses ist nur einem Versehen und einer unrichtigen Wiedergabe meiner ausführlichen russischen Arbeit im deutschen Referate<sup>1)</sup> zuzuschreiben. Bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Isobutylenchlorid habe ich 78 % der theoretischen Ausbeute von dem Gemische der Chlorüre  $C_4H_7Cl$  erhalten, wie auch in den erwähnten Arbeiten in russischer und französischer Sprache gesagt ist. Diese Zahl wurde von Michael auf Grund des deutschen Referates als die Quantität des Isobutenylchlorids



in dem Gemisch der ungesättigten Chlorüre angenommen. Meinerseits denke ich, dass die Methode Michael's zur Bestimmung der relativen Mengen der ungesättigten Chlorüre im Gemisch, in der Weise wie dieselbe von ihm<sup>2)</sup> veröffentlicht wurde, bei weitem nicht tadellos ist. Durch einen Vorversuch ermittelte er, dass das Isocrotylchlorid mit alkoholischer Lauge kein Chlor verliert, aber aus der Arbeit ist nicht zu ersehen, ob er durch einen Vorversuch sich überzeugt hatte, dass das Isobutenylchlorid unter seinen Versuchsbedingungen das Chlor vollständig abgibt.

Aus Allem wird wohl ein unparteiischer Leser kaum zu dem Schlusse kommen, dass ich in irgend welcher Weise den Gang meiner Arbeit ändern musste in Folge des Erscheinens der Arbeit Michael's „Ueber einige Gesetze u. s. w.“

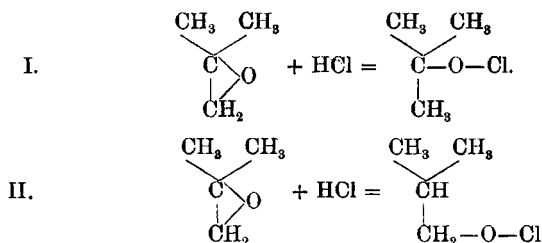
Die Feststellung der Constitution von Chlorhydrinen ist nicht das Hauptthema meiner Arbeiten, aber zur Lösung der damit verbundenen Fragen war ich genöthigt, und werde es auch wahrscheinlich noch sein, die Constitution verschiedener Chlorhydrine festzustellen, auch erscheint es mir ganz unmöglich, abzuwarten, bis solches von Michael ausgeführt sein wird: umsomehr, als in der Lösung solcher Fragen ich Michael's

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 72, 995.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 64, 104.

Priorität nicht anerkennen kann, da dieselben schon lange der Gegenstand von Untersuchungen in russischen Laboratorien sind.

Auch kann ich in keinem Falle den Vorwurf Michael's für begründet anerkennen, dass ich die in der Wissenschaft üblichen ethischen Verpflichtungen verletzt habe. Diese ethischen Verpflichtungen achte ich ebenso hoch, wie auch Hr. Michael, weshalb ich es auch für meine Pflicht halte, ihn auf Versehen aufmerksam zu machen hinsichtlich der vor längerer Zeit veröffentlichten Resultate bezüglich meines Hauptthema. Vor 2 Jahren hatte ich<sup>1)</sup> eine Untersuchung veröffentlicht über die Einwirkung von Wasser auf Chlorhydrine, in welcher gesagt war, dass aus Isobutylenchlorhydrin dabei Isobuttersäurealdehyd entsteht. In seiner letzten Abhandlung beschreibt Michael die Reaction zwischen Wasser und Isobutylenchlorhydrin und citirt nicht meine eben genannte Arbeit. Ebenso erwähnt er nicht meine Arbeiten<sup>2)</sup> über die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Isobutylenoxyd, welche vor 1 $\frac{1}{2}$  Jahren publicirt sind. Bei der Beschreibung seiner Versuche lässt Michael<sup>3)</sup> ausser Acht, dass die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Isobutylenoxyd theoretisch nicht nach zwei Richtungen, sondern nach vier stattfinden kann. Ausser zwei isomeren Chlorhydrine können sich zwei isomere Ester der unterchlorigen Säure bilden:



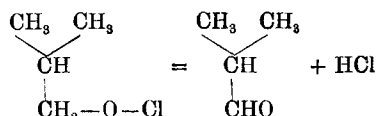
Der erste dieser Ester bildet sich nach Michael's Voraussetzung durch unmittelbare Anlagerung der unterchlorigen Säure an Isobutylen und isomerisirt sich darnach als eine

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 668; Chem. Ztg. 1899, S. 930; Bull. 24, 236. In der Fachliteratur sind schon Citate dieser meiner Arbeit vorhanden. Compt. rend. 130, 1409.

<sup>2)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 84; Chem. Ztg. 1900, S. 195; Ztschr. f. angew. Ch. 1900, 271; Bull. 24, 873.

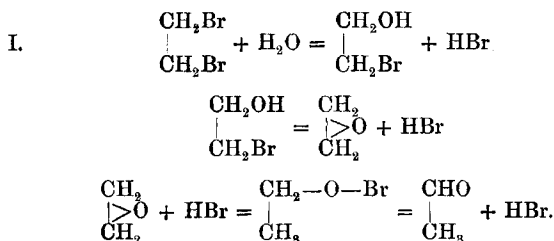
<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 64, 105.

labile Verbindung zu dem entsprechenden Chlorhydrin. Meiner Ansicht nach kann die Bildung des Aldehyds aus Chlorhydrin durch die Bildung des zweiten Esters erklärt werden. Zu Gunsten dieser Auffassung kann ich die Arbeiten von Schmitt und Goldberg<sup>1)</sup> und von Tiesenholt<sup>2)</sup> anführen. Die primären Zersetzungsprodukte der unterchlorigsauren Ester des Aethylalkohols und Isoamylalkohols sind nach Schmitt und Goldberg Aldehyde und Chlorwasserstoff. Ebenso lässt sich nach Tiesenholt der Zerfall des Isobutylesters durch die Gleichung:



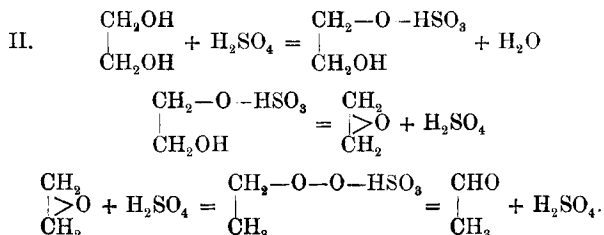
ausdrücken, da derselbe durch Einwirkung einer Lösung von Aetzkali in Aethylalkohol auf reinen Unterchlorigsäureisobutylester Kaliumchlorid und Isobutyraldehyd erhalten hatte. Der Isobutylester war nach Sandmeyer durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Isobutylalkohol erhalten worden, der Aldehyd abdestillirt und in Isobuttersäure übergeführt (Analysen wurden von Tiesenholt nicht zu Ende geführt).

Wenn man nun annimmt, dass der gleiche Ester sich auch nur in minimalen Mengen beim Zusammentreffen von Säuren mit organischen Oxyden bilden könne, so kann die Bildung von Aldehyden und Ketonen aus Haloïdverbindungen der Aethylenkohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Wasser, wie auch aus  $\alpha$ -Glycolen bei der Einwirkung von Säuren durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 19, 393 u. 24, 107.

<sup>2)</sup> Privatmittheilung aus einer unbeendigten, ungedruckten Arbeit.



Diese Meinung war von mir<sup>1)</sup> schon vor 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Jahren ge-  
 äussert. Zu Gunsten dessen, dass als Zwischenprodukte bei  
 dieser Reaction organische Oxyde auftreten, kann ich meine  
 Arbeit<sup>2)</sup> anführen über die Wirkung von Wasser in Gegen-  
 wart von Bleioxyd und bei Zimmertemperatur auf Trimethyl-  
 äthylenchlorhydrin und Trimethyläthylendibromid. Als erstes  
 Reactionsprodukt bildet sich dabei nämlich Trimethyläthylen-  
 oxyd. Die Untersuchung der Bildungsreaction der Aldehyde  
 und Ketone aus Haloidverbindungen der Aethylenkohlen-  
 wasserstoffe und aus  $\alpha$ -Glycolen wird von mir fortgesetzt.

Die Untersuchungen Michael's, welche die von mir be-  
 arbeiteten Fragen berühren, sind für mich von grossem Inter-  
 esse, und ich finde nicht nur keine Unbequemlichkeit in dem  
 zeitweiligen Zusammentreffen unserer Untersuchungen, sondern  
 würde eher meinen, dass eine derartige, von verschiedenen  
 Seiten unternommene Bearbeitung eines Gegenstandes um so  
 eher die uns interessirenden Fragen aufzuklären im Stande ist.

St. Petersburg, Universität, 16./29. September 1901.

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 86.

<sup>2)</sup> Das. 33, 355.