

### 339. Arthur Michael und Virgil L. Leighton: Ueber die Addition von unterchloriger Säure an Isobuten.

[Vierte Mittheilung zur Kenntniss der Anwendung des Vertheilungsprincips.]

(Eingegangen am 2. Juni 1906.)

Vor 35 Jahren entspann sich eine Controverse zwischen Markownikoff<sup>1)</sup> und Henry<sup>2)</sup> über die Structur des durch Addition von unterchloriger Säure an Propen gebildeten Propenchlorhydrins. Ersterer meinte die Bildung des Körpers  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  experimentell gezeigt zu haben, während Letzterer aus seinen Versuchen schliessen zu können glaubte, dass eine Verbindung von der Structur  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  entstehe. Vor 6 Jahren bewiesen Leighton und ich<sup>3)</sup>, dass die Reaction so gut wie vollständig unter Bildung des Chlorhydrins,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , vor sich geht. Es war dies nun der Typus des Additionsverlaufs in allen bei den Alkenen beobachteten Fällen, nur Isobuten sollte eine Ausnahme von dieser Regel bilden. Nach einer Untersuchung von Butlerow<sup>4)</sup> sollte aus diesem die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  entstehen; später meinte Henry<sup>5)</sup> eine derartige Constitution für den Körper durch Oxydationsversuche bestätigen zu können, und glaubte sogar, dass diese Additionsweise für die Alkene-1 allgemein wäre.

Diese Reaction wurde nun in vorliegender Arbeit einer neuen Untersuchung unterworfen<sup>6)</sup>. Aus letzterer geht unzweideutig hervor, dass Butlerow und Henry mit ihrem Ergebniss im Irrthum waren. Vielmehr geht die Addition so gut wie vollständig unter Bildung von  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  vor sich. Man kann daher die Regel aufstellen, dass die Addition von unterchloriger Säure an Alkene-1 zu Alkenchlorhydrinen führt, bei denen das Chloratom von den beiden vorher ungesättigten Kohlenstoffatomen an das endständige gebunden ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 153, 251; Compt. rend. 79, 1203 u. 1258.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 81, 668, 728 u. 776; 82, 1266 u. 1390.

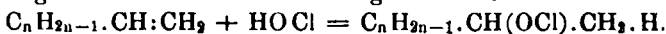
<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F., 60, 454. Henry hat wohl diese Untersuchung übersehen, denn zwei Jahre später (Compt. rend. 134, 1070) wurde die alte Erlenmeyer'sche Erklärung (Lehrb. I, 521), dass es sich um ein Gemenge von Isomeren handelt, und dass der Verlauf der Oxydation von dem Oxydationsmittel abhängt, als eine Erklärung seiner früheren, experimentell unrichtigen Resultate, sowie als ein neuer Gedanke, ausführlich entwickelt.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 144, 25 [1867].

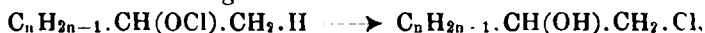
<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. 26, 24 [1876].

<sup>6)</sup> Vorläufige Mittheilung im Journ. für prakt. Chem., N. F., 64, 104 [1901].

Eine solche Regel steht aber scheinbar im Widerspruch nicht nur mit dem positiv-negativen Additionsgesetz<sup>1)</sup>, sondern auch mit dem Verteilungsprincip. Nach ersterem Gesetz hätte sich das Halogen an das mittelständige, relativ positivere, der ungesättigten Kohlenstoffatome addiren sollen; nach letzterem müsste auch etwas isomeres Chlorhydrin entstehen, denn die Theile des Addenden (Cl und OH) liegen in ihren Polaritäten nicht genügend weit aus einander, um die Addition beinahe ausschliesslich nach einer Richtung hin ablaufen zu lassen. Die Ansicht, dass sich unterchlorige Säure als Addend in Chlor und Hydroxyl spalte, ist seit Jahren anstandlos acceptirt worden. Zieht man indessen in Betracht, dass es sich um die verdünnte Lösung eines Elektrolyten handelt und dass ein Elektrolyt in wässriger Lösung bei einer Addition nur gemäss der elektrolytischen Spaltung wirken kann, so ist ersichtlich, dass die bisherige Annahme durchaus unhaltbar ist. Als Addend in wässriger Lösung muss sich die Säure als aus H und OCl bestehend verhalten, und, da diese Theile polarisch weit aus einander liegen, so muss die erste Phase der Reaction so gut wie ausschliesslich auf folgende Weise verlaufen:



Nimmt man nun an, dass die, selbst im fertigen Zustande so unbeständigen Ester der unterchlorigen Säure<sup>2)</sup> im Entstehungsmoment sich exothermisch umlagern können:



so ordnen sich alle bis jetzt bei Additionen von unterchloriger Säure an Alkene erhaltene Resultate der Theorie unter.

### Experimenteller Theil.

96 g aus reinem Isobutyljodid dargestelltes und bei  $-7^\circ$  siedendes Isobuten wurden in Stöpselflaschen von 8 L Inhalt in gasförmigem Zustande gesammelt und dann zu jeder Flasche 900 ccm einer 2.37-proc. Lösung<sup>3)</sup> von

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F., 37, 525 [1888]; 60, 443 [1899]; 68, 499 [1903].

<sup>2)</sup> Sandmeyer, diese Berichte 18, 1768 [1885]; 19, 858 [1886].

<sup>3)</sup> Nach der Vorschrift von Reformatzky (Journ. für prakt. Chem., N. F., 40, 395) dargestellt. Um die Anwesenheit von freiem Chlor möglichst zu vermeiden, haben wir zuerst gelbes Quecksilberoxyd der Lösung der unterchlorigen Säure zugefügt; beim Kochen des wässrigen Einwirkungsproducts schied sich eine gelbe Quecksilberverbindung aus der Lösung aus. Obwohl die Ausbeute an Chlorhydrin dadurch nicht unwesentlich vermindert wird, ist es vortheilhafter, einen starken Strom Kohlensäure durch die kaltgehaltene unterchlorigsaure Lösung vor deren Anwendung hindurchzuleiten. Beim Gebrauch einer solchen Lösung haben wir die Bildung von Isobutylenchlorid nicht beobachtet.

unterchloriger Säure zugefügt. Die Addition geht schon im diffusen Licht ziemlich leicht vor sich und ist, wenn man das Gefäß von Zeit zu Zeit gut durchschüttelt, in etwa einer Stunde vollendet. Der Ueberschuss an unterchloriger Säure wurde durch Zusatz von Natriumbisulfit aufgehoben und das Product so lange destillirt, bis vom Additionsproduct nichts mehr überging. Die vereinigten Destillate wurden mit Natriumnitrat gesättigt und erschöpfend ausgeäthert. Nach zweimaligem Fractioniren mit Hempel'scher Säure wurden 112 g zwischen 126—130°, 10 g zwischen 130—170° und 15 g zwischen 170—175° siedende Producte gewonnen. Durch nochmaliges Fractioniren des zwischen 126—130° siedenden Antheils ging die Hauptmenge desselben bei 128—129° über; sie stellt das reine Isobuten-chlorhydrin dar.

0.2675 g Sbst.: 0.3530 g AgCl.

$C_4H_9OCl$ . Ber. Cl 32.7. Gef. Cl 32.6.

Da vom angewandten Isobuten mindestens 12 g nicht zur Verwendung kamen, so erhält man auf diese Weise eine Ausbeute von etwa 75 pCt. Chlorhydrin. Die höher, zwischen 170—175° siedende Fraction ist durch Chlorirung des Isobutenchlorhydrins entstanden und besitzt die Zusammensetzung eines zweifach chlorirten, tertiären Butylalkohols.

0.2707 g Sbst.: 0.5358 g AgCl.

$C_4H_8OCl_2$ . Ber. Cl 49.4. Gef. Cl 49.0.

Mit einer weniger günstigen Ausbeute kann man das Chlorhydrin nach dem Baeyer-Lauch'schen Verfahren<sup>1)</sup> darstellen.

Es wurde eine Flasche, die 7 L Isobuten, 900 ccm einer Chlorkalklösung und 60 g Borsäure (2.2-proc. Unterchlorigsäurelösung entsprechend) wie oben beschrieben behandelt, nur mit dem Unterschied, dass das Reactionsproduct nicht destillirt, sondern direct mehrmals mit Aether extrahirt wurde. Aus 88 g des Kohlenwasserstoffs wurden 80 g des zwischen 128—129° und 11 g zwischen 127—132° siedenden Chlorhydrins erhalten.

0.2722 g Sbst. (zwischen 128—129° siedend): 0.3632 g AgCl.

$C_4H_9OCl$ . Ber. Cl 32.7. Gef. Cl 32.9.

Das Isobutenchlorhydrin bildet ein farbloses, in Wasser etwas lösliches Oel, welches bei 128° (corr.) siedet<sup>2)</sup> und dessen spec. Gew. bei 20° gleich 1.0663 ist. Durch Wasser bei Zimmertemperatur wird das Chlorhydrin sehr langsam und nur in minimalem Betrage in Salzsäure und Isobutyraldehyd zersetzt; selbst beim Kochen der Lösung findet diese Zersetzung nur schwierig statt.

5 g des Chlorhydrins und 50 g Wasser wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben zum Sieden erhitzt. Nach anderthalb Stunden waren 13, nach drei 22, nach fünf 32, nach acht 45 und nach vierzehn Stunden 56 pCt. des angewandten Körpers zersetzt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2287 [1885].

<sup>2)</sup> Vergl. Evans, Zeitschr. für physikal. Chem. 7, 338 [1891].

<sup>3)</sup> Vergl. Krassusky, Bull. Soc. chim. [3] 24, 236 [1900].

Die gleiche Stabilität zeigt das Chlorhydrin gegen siedende, 60-proc. Essigsäure. Auch findet beim Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat die Bildung des Isobutyraldehydrazons nur langsam statt; ebenso werden in wässriger Lösung mit Natriumbicarbonat und Natriumcarbonat bei Zimmertemperatur nur Spuren von Isobutyraldehyd gebildet.

Zur Feststellung der Structur des Isobutenchlorhydrins reducirte Butlerow<sup>1)</sup> dasselbe mit Natriumamalgam, unter zeitweisem Zufügen von etwas Salzsäure. Obwohl die Entstehung von Isobutylalkohol aus den Resultaten dieses Forschers mit Sicherheit hervorgeht, haben wir den Versuch mit reinem Chlorhydrin wiederholt und haben ebenfalls die Bildung des erwähnten Carbinols constatiren können. Da aber das Chlorhydrin bei Gegenwart von freiem Alkali mit Leichtigkeit in Isobutenoxyd übergeht, so handelt es sich vielleicht nicht um die Reduction des Chlorhydrins, sondern um die des Oxyds. Wir versuchten deshalb, die Reduction des Körpers in essigsaurer Lösung auszuführen, konnten jedoch unter dieser Bedingung eine solche nicht erzielen.

Die zweite Stütze besitzt die ältere Auffassung des Chlorhydrins in einer Angabe von Henry<sup>2)</sup>, dass es durch Behandlung mit Salpetersäure in  $\alpha$ -Chlor-buttersäure übergehen sollte. Uns gelang es jedoch nicht, ein solches Resultat zu erzielen:

10 g des Chlorhydrins wurden zu einem Gemisch von 15 g rauchender und 35 g concentrirter Salpetersäure gefügt, die Lösung nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur allmählich auf 75° gebracht und dann 20 Stunden lang bei dieser Temperatur erhitzt. Am Boden des Gefäßes hatte sich eine kleine Menge eines penetrant, wie Chloraceton riechenden Oels abgesetzt, welches entfernt wurde. Die Lösung wurde dann verdünnt, mit Natriumcarbonat unter Abkühlung neutralisirt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Durch Fractioniren des 4 g wiegenden, neutralen Oxydationsproductes wurden 2 g unveränderten Chlorhydrins und 1.1 g einer zwischen 165—200° siedenden Fraction gewonnen; letztere enthielt einen stickstoffhaltigen Körper, welcher beim Kochen mit wässrigem Alkali nicht zersetzt wurde. Beim Ansäuern und Ausäthern der neutralisirten, wässrigen Lösung wurden nur 0.5 g eines Oels gewonnen, welches nicht näher charakterisirt werden konnte, während etwa 1.2 g Oxalsäure in der Lösung zurückblieben.

Da diese Versuche keinen sicheren Aufschluss über die Structur des Chlorhydrins gewährten, haben wir zur Entscheidung der Frage die Dehydrationsmethode<sup>3)</sup> angewandt:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 144, 26 [1867]. <sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. [2] 26, 24 [1876].

<sup>3)</sup> Henry und Henniger, diese Berichte 4, 604 [1871]; Michael und Leighton, Journ. für prakt. Chem., N. F., 60, 459.

Es wurden 5 g des Chlorhydrins zu 8 g auf 100° erhitztes Phosphorsäureanhydrid tropfenweise gebracht und das Gemisch so lange erhitzt, als noch Flüssigkeit übergang. Während der Operation entwickelte sich etwas Salzsäure. Das erhaltene Oel wurde mit Wasser gewaschen, mit wenig Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractionirt. Im Durchschnitt wurden 3.3 g eines zwischen 67—70° siedenden Productes gewonnen, welches bei abermaliger Destillation grösstentheils zwischen 69—70° übergang. Dieses Oel zeigte die Eigenschaften eines ungesättigten Körpers und besass die Zusammensetzung des Chlorisobutens:

0.1927 g Sbst.: 0.3050 g AgCl.

$C_4H_7Cl$ . Ber Cl 39.3. Gef. Cl 39.11.<sup>1)</sup>

Damit ist bewiesen, dass das Chlorhydrin zum grössten Theil aus 1-Chlor-2-methylpropanol-2 besteht, denn das isomere 2-Chlor-2-methylpropanol-1 konnte Chlorisobuten bei der Dehydratation nicht liefern.

Aus 1-Chlor-propanol-2 entsteht bei der Wasserabspaltung ein Gemisch von Allylchlorid und 1-Chlorpropen, und ein analoger Zerfall war beim 1-Chlor-2-methylpropanol-2 vorauszusehen. Demnach sollte das Chlorisobuten aus einem Gemisch von 1- und 3-Chlorisobuten bestehen. Das Bildungsverhältniss von Allylchlorid zu 1-Chlorpropen wurde durch eine Methode<sup>2)</sup> ermittelt, die sich darauf stützte, dass von dem Ersteren das Halogen viel leichter abgegeben wird, als von Letzterem. Gegen die Anwendung dieses Verfahrens in der Butylreihe lagen Angaben von Scheschukow<sup>3)</sup> vor, dass der Körper  $(CH_3)_2C:CH.Cl$  beim Erhitzen mit Wasser glatt in Isobutyraldehyd überginge, während das isomere Chlorid nicht verändert würde. Erstere Angabe erschien allerdings sehr zweifelhaft; denn das entsprechende Bromderivat stellt einen sehr stabilen Körper dar<sup>4)</sup>, wie es überhaupt für Verbindungen, die Halogen an ungesättigten Kohlenstoff gebunden enthalten, charakteristisch ist, dass das Halogen sehr

<sup>1)</sup> Aus dem Verhältniss des gebildeten Chlorbutens zum angewandten Chlorhydrin (3.3 g zu 5.0 g) ergab sich, dass letzteres mindestens aus 83 pCt. 1-Chlor-2-methylpropanol-2 bestand. Hervorzuheben ist aber, dass die Ausführung eines solchen Versuches mit unvermeidlichem Verlust an Chlorid verbunden ist; es wird später der Beweis geliefert werden, dass dieses Chlorhydrin einen einheitlichen Körper darstellt. Cahours und Demarçay (Compt. rend. 86, 995 [1878]) haben gezeigt, dass Erhitzen von tertiären Carbinolen mit wasserfreier Oxalsäure zur Bildung von Alkenen führt. Nach unseren Versuchen liefert dieses Mittel beim Isobutenchlorhydrin eine geringere Ausbeute an Chlorisobuten als Phosphorsäureanhydrid (vergl. Krassusky, Journ. für prakt. Chem. N. F. 64, 389).

<sup>2)</sup> Michael und Leighton, *ibid.* 60, 461.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 412, Ref. [1884].

<sup>4)</sup> Butlerow, Zeitschr. f. physikal. Chem. 13, 524 [1870].

schwierig zu entfernen ist<sup>1)</sup>. Durch Erhitzen des aus Isobutenchlorhydrin gewonnenen Chlorisobutens mit Wasser auf 100° im zugeschmolzenen Rohr haben wir die Bildung von Isobutyraldehyd nicht constatiren können. Um aber betreffs des Verhaltens des 1-Chlorisobutens sicher zu sein, haben wir diese Verbindung über das Isobutylenchlorid aus Isobutyraldehyd und Phosphorpentachlorid nach den Angaben von Oekonomides<sup>2)</sup> dargestellt und daraus durch Einwirkung von alkoholischem Kali das betreffende Chlorisobuten (Isocrotylchlorid) gewonnen. Die Eigenschaften dieser zwischen 68—70° siedenden Verbindung entsprachen den von der Theorie vorausgesehenen. Sie erwies sich nämlich gegen die Einwirkung von Wasser und selbst gegen Alkalien sehr resistent<sup>3)</sup>. Es liess sich daher eine annähernde Bestimmung der Bildungsverhältnisse bei den isomeren Chlorisobutenen in ähnlicher Weise, wie früher bei den Chlorpropenen aus Propenchlorhydrin, ausführen.

0.2825 g des Chlorisobutengemisches, 0.47 g Kali und 2.5 g 90-proc. Alkohol wurden 4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Es wurden 0.0279 g Chlor (9.9 pCt.) in Freiheit gesetzt.

Aus 6.3 g des Gemisches wurden in ähnlicher Weise 0.6354 g Chlor (10.1 pCt.) frei. Zurückgewonnen wurden 5.0 g Oel, welches etwa drei Viertel des angewandten Gemisches entspricht. Von diesem Product wurden 0.2500 g mit alkoholischem Kali behandelt, wobei nur 0.001 g Chlor (0.4 pCt.) frei wurde, welches man, da das 3-Chlorisobuten (Isobutenylchlorid) von alkoholischem Kali leicht zersetzt wird, als Zersetzungsfactor des 1-Chlorisobutens ansehen darf.

Diese Resultate und der Umstand, dass man 39.5 pCt. Chlor erhalten sollte, wenn es sich um ein einheitliches 3-Chlorisobuten handelte, lassen darauf schliessen, dass das aus Isobutenchlorhydrin gewonnene Gemisch von Chlorisobutenen<sup>4)</sup> höchstens zu 25 pCt. aus 3-Chlorisobuten

<sup>1)</sup> Vergl. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 60, 434, Fussnote.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. 35, 498 [1881].

<sup>3)</sup> Pogorshelski (Chem. Centralblatt 1905, I, 667) hat die Einwirkung von Chlor auf Isobutylen von neuem studirt und dieses Resultat (vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. 64, 104 [1901]) bestätigt.

<sup>4)</sup> Im deutschen Referat der Arbeit von Krassusky (Chem. Centralblatt 1901, I, 996) wird angegeben, dass Isobutenylchlorid in einer Ausbeute von 78 pCt. der Theorie, und Isocrotylchlorid als Nebenproduct, gebildet wird. Als auf diesen Irrthum aufmerksam gemacht wurde (Journ. f. prakt. Chem. N. F. 64, 104), erwiderte Krassusky (ibid. 64, 390), dass es sich um eine unrichtige Wiedergabe handelt, wie im französischen Referat (Bull. Soc. chim. [3] 24, 869) gesagt ist. Diese Behauptung erscheint befremdend, da angegeben wird, dass man das Product als Isobutenylchlorid ansehen kann, »mélange peut-être de chlorure d'isocrotyle«.

bestand. Da früher bewiesen wurde<sup>1)</sup>, dass 1- und 3-Chlorpropen in etwa gleichen Verhältnissen bei der Wasserentziehung aus 1-Chlorpropanol-2 gebildet werden, so äussert sich der Einfluss einer in letztere Verbindung eingeführten 2-Methylgruppe dahin, dass die Wasserabspaltung dann bedeutend leichter unter Mitwirkung der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe vor sich geht.

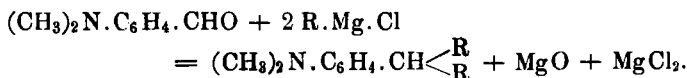
Tufts College, Mass. U. S. A.

#### 340. Franz Sachs und Franz Michaelis: Zur Kenntniss der Dialkylamino-benzaldehyde. IV.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Juni 1906.)

Aus dem Dimethylaminobenzaldehyd hatten F. Sachs und Steinert<sup>2)</sup> durch Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen in normaler Weise secundäre Alkohole erhalten. Durch Anwendung anderer Versuchsbedingungen (Erhitzen auf über  $100^\circ$ ) gelang es F. und L. Sachs<sup>3)</sup> später dagegen, aus denselben Componenten sauerstofffreie Körper darzustellen, die sich aus dem Aldehyd dadurch ableiten liessen, dass der Sauerstoff der Aldehydgruppe durch zwei einwerthige Kohlenwasserstoffreste ersetzt war:



Wir haben diese Reaction in einigen neuen Fällen sowohl beim Dimethylamino- wie beim Diäthylamino Benzaldehyd durchgeführt und dabei mehrere noch nicht bekannte Homologe der Dialkylaniline erhalten, so z. B. aus Dimethylaminobenzaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid das Dibenzyl-Dimethylaminophenyl-Methan.

Im Anschluss daran beschreiben wir eine Reihe leicht darstellbarer Derivate des *p*-Diäthylaminobenzaldehydes, der bisher nur wenig untersucht worden ist. Sie gleichen selbstverständlich den Derivaten des Dimethylaldehydes, sodass hier nicht näher auf sie eingegangen zu werden braucht.

##### I. Verhalten des *p*-Dimethylamino-benzaldehydes gegen magnesiumorganische Substanzen.

Die weiteren Versuche wurden mit dem *p*-Dimethylaminobenzaldehyd angestellt. Es wurde zunächst das schon von Franz Sachs

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. 60, 460.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 1733 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 517 [1905].