

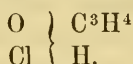
Ueber
die Bildung von Dichlorhydrin,
über die
**Einwirkung des Natriumamalgams und der
Phosphorchloride auf Epichlorhydrin.**

Von
Dr. Carl Portius.

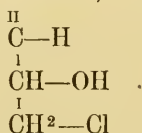
Ueber die Constitution des Epichlorhydrins sind von den Chemikern sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen worden.

Reboul¹⁾, der sich nach Berthelot zuerst eingehender mit diesem Körper beschäftigte, hält ihn für das Monochlorhydrin eines zweiatomigen Alkohols, des Glycids, der ein OH² weniger enthält als das Glycerin, also die Formel C³H⁶O² hat, den er jedoch nicht darzustellen im Stande war.

Dieselbe Ansicht spricht Carius²⁾ aus und schreibt das Epichlorhydrin



Buff³⁾ hält dasselbe ebenfalls für ein Derivat eines zwei-säurigen Alkoholes, in welchem er zwei vierwerthige und ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom annimmt; seine Formel ist



Eine andere Ansicht spricht Kolbe⁴⁾ aus in seiner Abhandlung „Ueber die Constitution des Glycerins und seiner Derivate“. Er

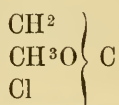
¹⁾ Ann. chim. phys. 60, 1.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 134, 73.

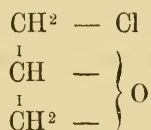
³⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. V. 247.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 339.

fasst das Epichlorhydrin auf als Sumpfgas, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch ein zweiwerthiges Methylen CH^2 , das dritte durch ein Oxymethyl CH^3O und das vierte durch Chlor ersetzt ist nach der Formel



Den meisten Anklang hat wohl in neuerer Zeit die Erlensmeyer'sche¹⁾ Ansicht gefunden, die besonders auch von Darmstädter²⁾ verfochten wurde. Zu allgemeiner Anerkennung ist jedoch auch sie noch nicht gelangt. Er erklärt nämlich das Epichlorhydrin für ein Aethylenoxyd, in welchem ein Wasserstoffatom durch Monochlormethyl CH^2Cl substituirt ist, wie es die folgende Formel klar macht.



Für die eine oder andere dieser Ansichten neue Belege zu liefern und überhaupt über das Verhalten des Epichlorhydrins anderen Körpern gegenüber weitere Erfahrungen zu sammeln, das ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

I. Darstellung des Dichlorhydrins und ergänzende Untersuchungen über den Siedepunkt desselben.

Um das Epichlorhydrin zu erhalten, musste erst Dichlorhydrin dargestellt werden. Bei dieser Darstellung habe ich im Wesentlichen das von Hübner und Müller³⁾ angegebene Verfahren eingeschlagen. Zu 4 Theilen eingedampften Glycerins wurden 3 Theile Eisessig gebracht und in das Gemisch beider ein lebhafter Strom von trockner Salzsäure bis zur völligen Sättigung geleitet. Der Kolben, in welchem sich die Flüssigkeit befand, wurde dabei auf 100° erwärmt. Sobald die Salzsäure unabsorbirt durch das Abzugsrohr entweicht, unterbricht man das Einleiten und erwärmt die von gelöster Salzsäure stark rauchende Flüssigkeit zur Verjagung derselben vorsichtig auf freiem Feuer. Alsdann destillirt man die Flüssigkeit über. Bis 140° ging grösstentheils Wasser mit Essigsäure über, dann Dichlorhydrin, vermischt mit noch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 222.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 119.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 170.

etwas Essigsäure, wozu sich bei etwa 220° noch höher siedende Produkte gesellten.

Um das Dichlorhydrin abzuscheiden, versetzt man das von 140—220° Uebergegangene mit Natriumcarbonat sorgfältig bis zur alkalischen Reaction, da sonst die letzten Spuren Essigsäure auch durch das wiederholteste Fractioniren nicht ganz von dem Dichlorhydrin zu trennen sind.

Da sich das Oel in Essigsäure haltigem Wasser nicht unbedeutend löst, so geht auch schon eine nicht unwesentliche Menge mit diesem bis 140° über, und man muss deshalb, um Verluste zu vermeiden, auch dieses mit Natriumcarbonat versetzen und das ausgeschiedene Oel mit der Hauptmenge vereinigen.

Alsdann wäscht man das gesammelte Dichlorhydrin einige Male mit Wasser aus, trocknet es jedoch nicht mit Calciumchlorid, da sich letzteres in demselben zu einer schwammigen Masse vertheilt. Es wird dann vielmehr der Destillation unterworfen, wobei bis 160° alles Wasser mit Dichlorhydrin übergeht, darüber jedoch wasserfreies Oel. Durch oft wiederholtes Fractioniren erhielt ich daraus eine beträchtliche Menge constant zwischen 175—177,5° siedender Verbindung. Der corrigirte Siedepunkt wurde bei 176,4° gefunden. Es würde also diese Zahl mit dem von Paschke¹⁾ gefundenen Siedepunkte übereinstimmen, während Berthelot²⁾ denselben bei 178°, Reboul³⁾ und Carstangen⁴⁾ bei 174° gefunden haben.

Hübner und Müller⁵⁾ geben an, dass bei der eben beschriebenen Einwirkung neben dem einen, nach ihnen bei 174° siedenden Dichlorhydrin noch ein zweites bei 182—184° siedendes entstände. Watt⁶⁾ in Bonn, der auch über diesen Gegenstand Untersuchungen anstellte, konnte jedoch diese Beobachtung nicht bestätigen, sondern fand nur ein zwischen 176—177° siedendes Dichlorhydrin.

Um diese verschiedenen Angaben aufzuklären, sammelte ich alles bei den verschiedenen Rectificationen zwischen 180—193° Uebergangende und unterwarf dann dieses selbst der fractionirten Destillation. Schon nach wenigen Rectificationen verminderte sich

1) Journal f. prakt. Chem. N. F. 1, 84.

2) Ann. chim. phys. 41, 297.

3) Ann. chim. phys. 60, 19.

4) Journal f. prakt. Chem. N. F. 4.

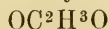
5) Ann. Chem. Pharm. 159, 170.

6) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. V, 257.

die ursprünglich ziemlich beträchtliche Menge auf ein geringes Quantum, indem sich dasselbe in niedriger und höher Siedendes zerlegen liess, und bald ergab sich, dass alles zwischen 180—186° Uebergende, auf welche Temperaturgrade ursprünglich das bei weitem Meiste kam, nur ein Gemenge von niedriger und höher Siedendem war und sich durch sorgfältiges und oft wiederholtes Fractioniren vollständig zerlegen liess. Es kann also von der Entstehung eines zweiten bei 182—184° siedenden Dichlorhydrins bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Glycerin und Eisessig keine Rede sein.

II. Untersuchungen über die bei der Darstellung des Dichlorhydrins entstehenden Nebenprodukte.

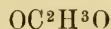
Reboul¹⁾ giebt an, dass bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf Glycerin und Eisessig neben Dichlorhydrin auch



Acetodichlorhydrin: $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}$



siedend bei 205°, und ferner



Acetochlorhydrin: $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}$



siedend bei 250°, entstände.

Ich habe diese Produkte ebenfalls einer Untersuchung unterworfen und dabei erheblich abweichende Resultate erhalten.

Um zunächst das Acetodichlorhydrin zu isoliren, sammelte ich alles zwischen 190—220° Uebergende und erhielt so 300 Gr. Flüssigkeit. Durch fractionirte Destillation suchte ich nun alles niedriger und höher Siedende zu entfernen; bald hatte ich nur noch 200 Gr. Diese zerlegte ich in 3 Theile, in von 190—197, von 197—210 und in von 210—220° Siedendes. Es war mir jedoch nicht möglich, auch nur eine geringe Menge einer constant zwischen diesen Temperaturgraden siedenden Flüssigkeit zu erhalten; ich fand vielmehr, als ich erst die beiden äussersten Fractionen und dann auch das Mittelglied der weiteren Rectification unterwarf, dass sie sich alle in grösstentheils unter 170° und etwas über 220° Siedendes zerlegen liessen. Es kann also bei der Einwirkung keine bei 205° siedende Verbindung entstanden sein.

¹⁾ Ann. chim. phys. 60, 19.

Weiter versuchte ich, ob sich vielleicht Monochlorhydrin, nach Berthelot¹⁾ bei 227° siedend, unter den Produkten der Einwirkung befinde. Ich habe jedoch ebenso wenig etwas davon zu

OC²H³O
Cl

isoliren vermocht, wie von Diacetochlorhydrin C³H⁵OC²H³O,

welches nach Berthelot und de Luca²⁾ bei 245° siedet.

Bei den Versuchen, das nach Reboul hier mit entstehende Acetochlorhydrin, welches bei 250° siedet, zu erhalten, gelang es mir, wenige Gramme einer öligen, farblosen, constant zwischen 254—258° siedenden Verbindung zu isoliren. Anfänglich glaubte ich, dass dies die von Reboul angegebene Verbindung sei. Bei näherer Untersuchung fand ich jedoch, dass sie gar kein Chlor enthielt. Eine Elementaranalyse erwies sie als das von Berthelot³⁾ durch 114stündiges Erhitzen von Glycerin mit Eisessig auf

OC²H³O

100° erhaltene Monacetin: C³H⁵OH
OH

dessen Eigenschaften es auch besass.

0,2148 Gr. der Flüssigkeit gaben bei der Verbrennung 0,3590 Gr. CO², entsprechend 0,0979 Gr. C und 0,1505 Gr. OH², entsprechend 0,0167 Gr. H. Aus diesen Daten ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

	ber.	gef.
C ⁵ =	44,8	45,5
H ¹⁰ =	7,5	7,5
O ⁴ =	47,7	
	100,0.	

Ueber den Siedepunkt der Verbindung giebt Berthelot in seiner Abhandlung Nichts an; es wäre derselbe also bei 256° (uncorrigirt). Vielleicht, dass bei dieser Einwirkung auch etwas von dem bei 280° siedendem Biacetin entsteht, welches Berthelot⁴⁾ durch Erhitzen des Glycerins mit Eisessig auf 200 bis 275° dargestellt hat; ich habe die über 260° siedenden Produkte keiner näheren Untersuchung unterworfen, es scheint mir aber sehr wahrscheinlich, dass sie nicht unbeträchtliche Mengen von Glycerin enthalten,

1) Ann. chim. phys. 41, 296.

2) Ann. chim. phys. 52, 461.

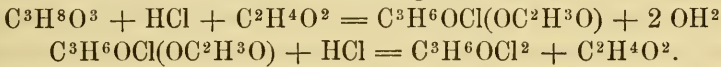
3) Ann. chim. phys. 41, 277.

4) Ann. chim. phys. 41, 278.

was mit der theilweisen Zersetzung bei erneuter Destillation, welche unter Bräunung und Acroleinbildung vor sich geht, übereinstimmt.

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf mit Eisessig vermisches Glycerin entstehen also als Endprodukte: bei 176,4° siedendes Dichlorhydrin und eine sehr kleine Menge bei 258° siedendes Monacetin, andere Glycerin-aether aber nicht.

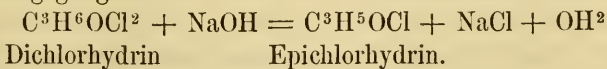
Wenn darnach also die Essigsäure als ganz untergeordnet in den Endprodukten der Einwirkung erscheint, so muss ihre Leistung eine solche sein, dass sie mit dem Chlorwasserstoff zusammen zunächst Mittelverbindungen erzeugt, welche durch ein Mehr von Chlorwasserstoff unter Austritt ihres Essigsäurerestes und Rückbildung von Essigsäure leicht zersetzt werden, und zwar leichter als die gemeinsame Wirkung von Essigsäure und Chlorwasserstoff auf Glycerin erfolgt. Die rasch nach einander verlaufenden Prozesse könnten etwa die folgenden sein.



III. Darstellung des Epichlorhydrins aus Dichlorhydrin.

Bei dieser Darstellung wurde im Wesentlichen das von Lauer¹⁾ angegebene Verfahren eingeschlagen.

Es wurde zu diesem Zwecke das unreine von 140—200° übergangene Dichlorhydrin in einen geräumigen Kolben mit dem gleichen Gewicht einer Aetznatronlösung vom spezifischen Gewicht 1,4 zusammen gebracht und zwar in der Weise, dass immer nur kleine Mengen der letzteren zugefügt wurden, wobei sich die Flüssigkeit etwas erwärmte. Mit jedem folgenden Zusatz muss man warten, bis die Masse wieder erkaltet ist. Hat man so nach und nach alle Aetznatronlösung zugefügt, wobei man durch kräftiges Umschütteln die Einwirkung beschleunigen kann, so setzt man zur vollständigen Beendigung der Reaction den Kolben in ein Wasserbad und erwärmt den Inhalt desselben längere Zeit auf 100°. Zur Vermeidung etwaigen Verlustes durch Verdampfen des Epichlorhydrins kann man den Hals des Kolbens lose mit einem Korke verschliessen. Die Einwirkung ist dann in folgender Weise vor sich gegangen:



¹⁾ Diese Zeitschrift Bd.X. II. Suppl.-Heft p. 142.

Beim Erwärmen im Wasserbade trennen sich die 3 Produkte leicht von einander. Die oberste Schicht bildet das leichtflüssige Oel; dann kommt die wässrige Aetznatronlösung und zu unterst das feste Chlornatrium. Durch Abgiessen lässt sich das Oel leicht von dem Uebrigen trennen. Da jedoch das Epichlorhydrin etwas in Wasser löslich ist, so wird auch die wässrige Aetznatronlösung eine nicht unbeträchtliche Menge desselben gelöst enthalten. Man muss deshalb darauf bedacht sein, auch dieses sowie das zwischen dem festen Chlornatrium suspendirte Oel zu gewinnen. Zu diesem Zwecke bringt man die Aetznatronlösung nebst so viel Wasser als zur Lösung des Chlornatriums nöthig ist, zu letzterem und destillirt dann über, bis kein Oel mehr mit den Wasserdämpfen übergeht. Das erstere wird dann von dem Wasser getrennt und mit der Hauptmenge vereinigt.

Nachdem so alles Oel gesammelt ist, unterwirft man es der fractionirten Destillation. Da der Siedepunkt des Epichlorhydrins nach Reboul bei 118—119° liegt, so kann es nicht schwierig sein, es von dem erst bei 176° siedenden Dichlorhydrin zu trennen. Bis 120° geht nur Epichlorhydrin, gemischt mit etwas Wasser, über. Dann wurde ein zweiter Theil von 120—150° aufgefangen, der nach wenigen Destillationen und Trennung von etwas höher Siedendem grösstentheils unter 120° überging. Das wenige bei dieser Temperatur nicht Uebergegangene wurde dann mit dem ursprünglich bei 150° Zurückgebliebenen, das grösstentheils aus noch unverändertem Dichlorhydrin bestand, vereinigt, abermals in oben beschriebener Weise der Einwirkung von Aetznatronlösung ausgesetzt, und dies so oft wiederholt, bis so gut wie alles Dichlorhydrin umgewandelt war.

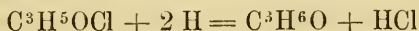
Auf diese Weise erhielt ich eine beträchtliche Menge Epichlorhydrin, das nur noch durch etwas Wasser verunreinigt war. Dieses ist jedoch ziemlich schwierig vollständig davon zu trennen, und es gelang mir erst nach mehrmaligem Rectificiren und vorherigem Behandeln mit Calciumchlorid, wasserfreies, sehr constant bei 115—116° (uncorrigirt) siedendes Oel zu erhalten.

Von 1334 Gr. rohen Dichlorhydrins erhielt ich 403 Gr. reines von 114—119° überggehendes Epichlorhydrin, also 30,21% des angewendeten Rohmaterials. Es ist dies im Verhältniss zur Ausbeute, welche frühere Darsteller erhielten, ein gutes Resultat zu nennen. Jedenfalls ist die Concentration der angewendeten Aetznatronlösung auf die Menge der Ausbeute nicht ohne Einfluss, und ferner ist es wesentlich, immer nur kleine Mengen der Aetznatron-

tronlösung auf einmal zum Oel hinzuzufügen, damit die Reaction nicht zu stürmisch vor sich gehe und die eintretende Erwärmung nicht allzu bedeutend werde und gebildetes Epichlorhydrin wieder weiter verändere.

IV. Einwirkung von Natriumamalgam mit Wasser auf Epichlorhydrin.

Dieser Versuch wurde in der Hoffnung angestellt, dass der Wasserstoff im statu nascendi das Chlor des Epichlorhydrins substituiren und so einen mit dem Allylkohol C^3H^6O isomeren Körper oder auch diesen selbst bilden würde nach der Formel



Epichlorhydrin.

Erst während dieser Untersuchung kam mir die Lourenco'sche Abhandlung¹⁾ „Untersuchungen über mehratomige Verbindungen“ zur Hand, worin er die Einwirkung von Natriumamalgam auf Dichlorhydrin beschreibt und als Produkte zuerst Epichlorhydrin angiebt, das weiter zu Allylkohol und Isopropylalkohol umgewandelt wird.

Die von mir angestellten Versuche bieten jedoch so eigenthümliche Erscheinungen dar und ergeben zum Theil von den Lourenco'schen so verschiedene Resultate, dass es mir nicht unnöthig erscheint, dieselben etwas ausführlicher mitzuthellen.

Ich brachte zunächst zu 10 Gr. Epichlorhydrin und der dreifachen Menge Wasser portionsweise etwas überschüssiges Natriumamalgam. Der Kolben, in welchem die Einwirkung geschah, war mit einem Rückflusskühler verbunden, an dem hinten ein Abzugsrohr angebracht war, das unter Quecksilber tauchte, um die Flüssigkeit unter einem gewissen Drucke zu erhalten. Es trat eine gelinde Erwärmung ein unter nicht bedeutender Wasserstoffentwicklung. Nach etwa 12stündigem Stehen war alles Oel verschwunden und das Natriumamalgam zersetzt. Hierauf versuchte ich zuerst im Wasserbade, dann über freiem Feuer, etwaige flüchtige Produkte überzudestilliren. Es ging eine Flüssigkeit über, die deutlich den stechenden Geruch des Allylkohols besass. Durch fractionirte Destillation und zuletzt durch Kaliumhydroxyd wurde das im Wasser gelöste Produkt von diesem getrennt, wodurch ich endlich ein farbloses Oel erhielt, das zwischen 90—99° überging. Die Ausbeute war jedoch so gering — nicht 1 Gr. —, dass ich

¹⁾ Ann. chim. phys. 67, 257.

vorläufig von der Untersuchung desselben abstehen und neues Material darstellen musste.

Da nur so wenig von dem eben besprochenen flüchtigen Produkte zu erhalten war, so musste das Hauptprodukt sich in der beim Destilliren zurückgebliebenen Flüssigkeit befinden. Nach dem Decantiren derselben von dem aus dem Natriumamalgam entstandenen Quecksilber fand ich in ihr einen eigenthümlichen farblosen, gelatinösen Körper, der gereinigt und getrocknet eine etwas gelbliche pergamentähnliche Masse darstellte. Beim Erhitzen im Röhrchen verbrannte dieselbe vollständig unter Bildung von weissen Dämpfen und dem Geruch nach Acrolein. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Körper identisch oder nahe verwandt mit einer der aus dem Acrolein hervorgehenden amorphen Substanzen, welche zuerst von Redtenbacher¹⁾ beschrieben und analysirt worden sind.

Die von dem Disacrylharz getrennte Flüssigkeit, grösstentheils das gebildete Natriumhydroxyd enthaltend, wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, mit einer Lösung von Natriumcarbonat wieder schwach alkalisch gemacht, die Salzlösung zur Trockne verdampft und das Salz dann mit Alkohol ausgezogen. Beim Abdestilliren desselben blieben sodann $4\frac{1}{2}$ Gr. einer gelblich braunen, in der Hitze dünnflüssigen, in der Kälte zähen Flüssigkeit zurück, die das Aussehen des Glycerins hatte.

Es wurden zwei Elementaranalysen davon ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben:

0,1874 Gr. der Substanz gaben 0,1530 Gr. Wasser, entsprechend 0,0170 Gr. = 8,9 % H, und 0,3067 Gr. CO², entsprechend 0,0836 Gr. = 44,6 % C.

Und 0,1949 Gr. Substanz ergaben 0,1510 Gr. OH², entsprechend 0,01678 Gr. = 8,5 % H, und 0,3153 Gr. CO², entsprechend 0,08599 Gr. = 44,1 % C.

Bei der ersten Analyse war noch eine Spur Alkohol mit der Substanz vermengt, daher das Mehr von Kohlenstoff und Wasserstoff gegen die zweite Analyse.

Vergleicht man mit diesen Resultaten die prozentische Zusammensetzung des Glycerins, so findet man, dass die Analyse 5 % C mehr ergibt; dieser Ueberschuss lässt sich jedoch durch ein Gemengtsein des Glycerins mit Polyglycerininen erklären, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 47, 145.

	ber.	gef. I. Analyse	gef. II. Analyse
$C^3 =$	39,1	44,6	44,1
$H^8 =$	8,7	8,9	8,5
$O^3 =$	52,2	—	—
	<u>100,0.</u>		
Diglycerin		Triglycerin	Pyroglycerin
	ber.	ber.	ber.
$C^6 =$	43,4	$C^9 =$	45,0
$H^{14} =$	8,4	$H^{20} =$	8,3
$O^5 =$	48,2	$O^7 =$	46,7
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0.</u>

Um eine zur Untersuchung genügende Menge des flüchtigen Produktes zu erhalten, unterwarf ich noch 65 Gr. Epichlorhydrin in 3 Portionen der Einwirkung von Natriumamalgam mit Wasser. Anstatt der 3fachen Menge nahm ich jedoch jetzt die 10fache Menge Wasser. Die Einwirkung ging alsdann viel energischer von Statten, und schon nach 3 Stunden war alles Oel verschwunden. Durch Destillation und nach oben beschriebener Reinigung gewann ich 5 Gr. des flüchtigen Produktes, siedend von 95—100°, das den Allylalkoholgeruch sehr intensiv zeigte. Bei den Versuchen, das Produkt zu entwässern, stiess ich jedoch auf unerwartete Schwierigkeiten. Nachdem ich dasselbe längere Zeit mit Aetzkalk am Rückflusskühler erhitzt hatte, fand ich bei einer Analyse, dass es im Wesentlichen wohl aus Allylalkohol bestand, noch vermischt mit etwas Wasser, denn setzte ich den über die berechnete Menge Wasserstoff gefundenen Theil desselben auf Kosten des noch beigemengten Wassers und rechnete nach Abzug desselben den Kohlenstoffgehalt aus, so erhielt ich Zahlen, die mit den für Allylalkohol berechneten sehr gut übereinstimmen.

Es gaben 0,2062 Gr. Substanz 0,2074 Gr. OH^2 , entsprechend 0,0230 Gr. H, sowie 0,4476 Gr. CO^2 , entsprechend 0,1221 Gr. C.

	ber.	gef.	corr. gef.
$C^3 =$	62,1	59,2	62,0
$H^6 =$	10,3	10,9	10,3
$O =$	27,6	—	—
	<u>100,0.</u>		

Eine zweite Analyse des noch einmal nach Tollens¹⁾ Vorschrift zum Entwässern mit Aetzbaryt behandelten Produktes ergab folgende Resultate:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 134.

0,2397 Gr. der angewandten Flüssigkeit gaben 0,2365 Gr. OH^2 , entsprechend 0,0263 Gr. H, und 0,5265 Gr. CO^2 , entsprechend 0,1436 Gr. C.

	ber.	gef.	corr. gef.
$\text{C}^3 =$	62,1	59,9	61,6
$\text{H}^6 =$	10,3	10,7	10,3
$\text{O} =$	27,6	—	—
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0.		

Es ist also immer noch Wasser mit dem Allylalkohol vermischt. Ob auch eine geringe Menge Isopropylalkohol $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}$ dabei ist, darüber können diese Analysen nicht entscheiden, weil derselbe nahe dieselbe procentische Zusammensetzung hat wie der Allylalkohol und bei der durch das beigemischte Wasser verursachten Verschiedenheit der gefundenen Procente mit den berechneten der Einfluss einer etwaigen Gegenwart von wenig Isopropylalkohol nicht in's Gewicht fallen würde.

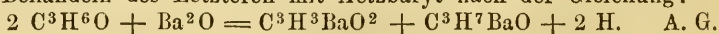
Ueber die gleichzeitige Anwesenheit des Isopropylalkohols in dem Produkte habe ich mich auf folgende Weise überzeugt.

Um das noch immer der Flüssigkeit beigemengte Wasser zu entfernen, erhitzte ich dieselbe einen Tag lang am Rückflusskühler mit Aetzbaryt. Letzterer quoll dabei bedeutend auf, und bei dem Versuche, die Flüssigkeit von demselben abzudestilliren, ging bei 170° noch Nichts über. Es hatte sich also das Produkt mit dem Aetzbaryt verbunden. Beim Versuche, die Verbindung durch Wasser wieder zu zersetzen und beim Destilliren dieses Wassers ging mit den Dämpfen eine geringe Menge — 1 Gr. — Oel über, das nach dem Trennen vom Wasser und mehrmaligem Rectificiren von $86\text{--}87^\circ$ überging, einen angenehm ätherischen Geruch besass und als Isopropylalkohol erkannt wurde.

Der Allylalkoholgeruch war dagegen vollkommen verschwunden; es hatte sich acrylsaures Baryt gebildet, woraus die Säure durch Schwefelsäure frei gemacht und mittelst Natriumcarbonat in das Natriumsalz übergeführt werden konnte.

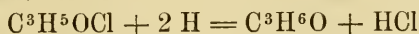
Es verhalten sich also der Isopropylalkohol und der Allylalkohol mit Baryumoxyd längere Zeit auf 100° erhitzt so, dass ersterer Baryumisopropylat $\text{C}^3\text{H}^7\text{OBa}$ bildet, das durch Wasser wieder zersetzt wird in Baryumhydroxyd und Isopropylalkohol, während letzterer sich damit in acrylsaures Salz verwandelt ¹⁾.

¹⁾ Vielleicht entsteht der Isopropylalkohol erst aus Allylalkohol beim Behandeln des Letzteren mit Aetzbaryt nach der Gleichung:



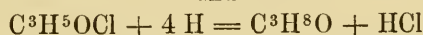
Ziehen wir aus den entstandenen Produkten einen Rückschluss auf die Art der Einwirkung von Natriumamalgam mit Wasser auf Epichlorhydrin, so können wir sagen, dass zuerst der Wasserstoff im statu nascendi das Epichlorhydrin in Allylkohol und Isopropylalkohol umwandelt, dass aber dann das durch Zersetzung des Natriumamalgams entstandene Natriumhydroxyd weiter auf das noch unveränderte Epichlorhydrin einwirkt und es in Glycerin und Polyglycerine überführt.

Durch folgende Formeln werden diese Reactionen veranschaulicht:



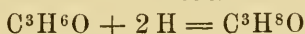
Epichlorhydrin Allylkohol

und



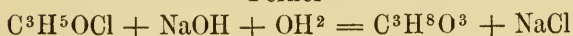
Epichlorhydrin Isopropylalkohol

oder

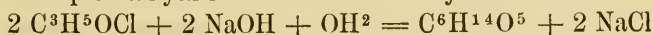


Allylkohol Isopropylalkohol.

Ferner



Epichlorhydrin Glycerin



Epichlorhydrin Diglycerin.

Das Disacrylharz war nur bei der ersten Einwirkung, als viel weniger Wasser angewandt worden war, entstanden; es scheint also die Menge des angewendeten Wassers von Einfluss auf die entstehenden Produkte zu sein.

V. Einwirkung von Phosphorchlorid auf Epichlorhydrin.

Ueber diese Einwirkung giebt Reboul¹⁾ Folgendes an: Es entsteht hier nicht, wie man erwarten sollte, Dichlorglycid $\text{C}^3\text{H}^4\text{Cl}^2$, indem ein OH des Epichlorhydrins gegen ein Cl des Phosphorchlorids ausgetauscht wird und als Nebenprodukte Salzsäure und Phosphoroxychloride entstehen, sondern es vereinigt sich die gebildete Salzsäure im statu nascendi direct wieder mit dem entstandenen Dichlorglycid und bildet so Trichlorhydrin:



Epichlorhydrin Dichlorglycid

und



Dichlorglycid Trichlorhydrin.

¹⁾ Ann. chim. phys. 60, 39.

Da er jedoch über Siedepunkt und Eigenschaften dieses Produktes Nichts angiebt, so wiederholte ich diese Einwirkung, um zu sehen, welches der isomeren Trichlorhydrine hier entstehe, und um die etwaige Identität desselben mit dem von Berthelot und de Luca¹⁾ aus Dichlorhydrin und Phosphorchlorid dargestellten und bei 155° siedenden Trichlorhydrin festzustellen. Ich liess zu diesem Zwecke auf 40 Gr. Phosphorchlorid, welches ich in eine Retorte gebracht hatte, die mit umgekehrtem Kühler verbunden war, die äquivalente Menge (20 Gr.) Epichlorhydrin einwirken. Der bedeutenden Erhitzung wegen, die beim Zusammenkommen beider Körper auftritt, darf das Epichlorhydrin nur tropfenweise zugebracht und muss die Retorte mit kaltem Wasser abgekühlt werden. Die Reaction geht ohne Gasentwicklung vor sich. Nachdem man so allmählig alles Epichlorhydrin durch einen Trichter hat einfließen lassen und die Retorte wieder erkaltet ist, erwärmt man zur vollständigen Beendigung der Reaction die Flüssigkeit, in der alles Phosphorchlorid verschwunden ist, etwas. Dann bringt man dieselbe in kleine Portionen zu viel kaltem Wasser, um das entstandene Phosphoroxychlorid zu zersetzen, wobei sich ein Oel zu Boden setzt. Dieses wird zur Entfernung aller Phosphor- und Salzsäure mit Wasser ausgewaschen und das so gereinigte Oel mit Calciumchlorid entwässert. Da sich das Oel etwas in Wasser löst, so wurde, um auch diesen Theil zu gewinnen, das Waschwasser destillirt, wobei das gelöste Oel zuerst mit den Wasserdämpfen übergang, welches von dem Wasser durch Chlorcalcium getrennt und mit der Hauptmenge vereinigt wurde.

Beim Destilliren des Oeles stieg das Thermometer schnell auf 140°, von 140—160° ging dann bei Weitem das Meiste über. Eine kleine Menge blieb zurück, die unter starker Salzsäureentwicklung und schnellem Steigen des Thermometers bis 300° übergang, bei welcher Temperatur dann Verkohlung eintrat.

Aus der Hauptmasse erhielt ich durch fractionirte Destillation sehr wenig unzersetztes Epichlorhydrin; das Uebrige dagegen bestand aus einer sehr constant von 152—153° (uncorrigirt) übergangenden farblosen öligen Flüssigkeit, die als Trichlorhydrin erkannt wurde.

Das aus Dichlorhydrin und Phosphorchlorid dargestellte Trichlorhydrin siedet nach Berthelot und de Luca bei 157°. Es ist also hiermit constatirt, dass dieses identisch ist mit dem von

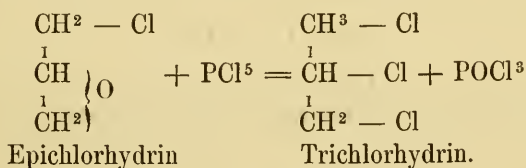
¹⁾ Ann. chim. phys. 52, 437.

Reboul und mir aus Epichlorhydrin und Phosphorchlorid dargestelltem Trichlorhydrin.

Das über 160° Siedende wurde noch einigen Rectificationen unterworfen. Es gelang mir jedoch nur, eine kleine Menge von zwischen 250—280° Siedendem, zwischen welchen Temperaturgraden das Thermometer verhältnissmässig am langsamsten stieg, zu isoliren. Auch war es nicht möglich, die dickölige Masse, welche ich so erhielt, vollständig von Zersetzungsprodukten zu befreien, da beim Destilliren sofort Zersetzung eintrat unter beträchtlicher Salzsäureentwicklung und Bräunung der Masse. Die so erhaltene, etwas gebräunte Substanz reichte eben dazu aus, eine Chlorbestimmung davon zu machen.

0,3291 Gr. angewandter Substanz ergaben 0,7517 Gr. gefälltes AgCl^2 ; also ist der Prozentgehalt an Chlor = 56,5 % . — Das Trichlorhydrin $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}^3$ enthält 72,2 % Cl, also 15,7 % mehr, als dieses Produkt. Es ist also eine kohlenstoffreichere Verbindung.

In dem Umstande, dass also das Phosphorchlorid hier nicht wie gewöhnlich eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzend wirkt, sondern sich einfach Cl^2 gegen O des Epichlorhydrins austauscht, kann man einen Beweis dafür sehen, dass im Epichlorhydrin überhaupt keine Hydroxylgruppe enthalten ist. Es spricht also diese Einwirkung entschieden für die Erlenmeyer'sche Auffassung des Epichlorhydrins, nach welcher die Reaction in folgender Art verlief:



VI. Einwirkung von Phosphorchlorür auf Epichlorhydrin.

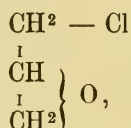
Ueber diese Einwirkung schreibt Reboul ¹⁾ Folgendes: „Man kann bei der Darstellung des Trichlorhydrins aus Epichlorhydrin an Stelle des Phosphorchlorids auch das Phosphorchlorür PCl^3 nehmen. Wenn dann ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist, wechselt das Zurückbleibende plötzlich seine Farbe und zu gleicher Zeit tritt ein durchdringender Knoblauchgeruch auf, der von einem Phosphorprodukte herrührt. Nach dem Lösen desselben in Kaliumhydroxyd und Hinzufügen von Salzsäure fällt

¹⁾ Ann. chim. phys. 60, 39.

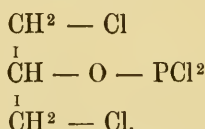
eine klebrige Säure, welche die Carbonate unter Aufschäumen zersetzt und welche mit Baryt ein krystallisirtes Salz bildet. — Diese Säure ist wahrscheinlich ein Analogon der Aethylphosphorsäure.“

Um über die Natur dieser von Reboul angedeuteten Säure etwas Näheres zu erfahren, und um aus ihrer Zusammensetzung einen Rückschluss auf die Constitution des Epichlorhydrins machen zu können, wurde die Einwirkung wiederholt. Zugleich aber auch aus dem Grunde, weil das Phosphorchlorür sein Chlor gegen Hydroxylgruppen in einfachster Weise gewöhnlich austauscht, ohne dass Salzsäure gebildet wird, welche sich dann dem entstehenden Produkt hinzufügen kann, wie die Einwirkung des Phosphorchlorids wenigstens zu deuten möglich ist.

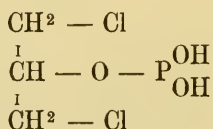
Nimmt man im Epichlorhydrin nach Erlenmeyer und Darmstädter¹⁾ einen mit seinen beiden Affinitäten dem Kohlenstoff allein wirksamen Sauerstoff an, also die Constitution desselben nach der Formel:



so wird die Reaction voraussichtlich in dem Sinne verlaufen, dass sich PCl^3 zunächst einfach dem Epichlorhydrin in folgender Weise hinzufügt:



Das so entstehende Produkt konnte als das Chlorid einer Säure



aufgefasst werden, die mit Basen Salze zu bilden vermöchte.

Gelänge es diese Säure und ihre Salze darzustellen, so wäre damit ein wichtiges Argument für die Erlenmeyer'sche Ansicht der Constitution des Epichlorhydrins geliefert.

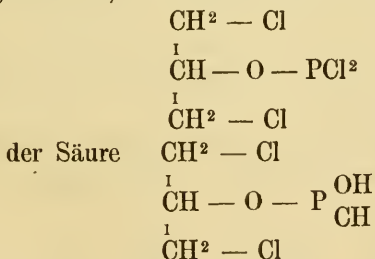
Ich liess also auf 1 Mgt. Epichlorhydrin (20 Gr.) etwas über ein Mgt. Phosphorchlorür (30 Gr.) in einer Retorte, die mit um-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 117.

gekehrtem Kühler verbunden war, einwirken. Es trat eine nur sehr unbedeutende Erwärmung ohne Gasentwicklung auf, und die Flüssigkeit wurde dann zur Beendigung der Reaction einen Tag lang im Wasserbade erwärmt. Die Masse war dabei etwas dickflüssiger geworden.

Zur Entfernung alles überschüssigen Phosphorchlorürs wurde nun die Flüssigkeit erst im Wasserbade und dann im Oelbade im Kohlensäurestrom erhitzt und die Temperatur bis auf 170° gesteigert, um auch etwaiges mit entstandenes Trichlorhydrin überzudestilliren. Es gingen etwa 8 Gramme über, die sich durch Wasser fast vollständig in Salzsäure und phosphorige Säure zerlegten, also zum grössten Theile aus Phosphorchlorür bestanden. Das wenige im Wasser nicht Gelöste, das eine gelbliche dickkölige Flüssigkeit darstellte, wurde mit Wasser ausgewaschen, in Aether gelöst, dieser wieder abdestillirt und zu destilliren versucht. Das Thermometer stieg schnell von 100—200°. Es entwickelte sich dabei ein weisser, stechend nach Salzsäure und zugleich nach Knoblauch riechender Dampf, der blaues Lackmuspapier röthete und in Argentinitrat das Silber weiss fällte, und die Masse zersetzte sich unter reichlicher Kohleabscheidung. In dieser wurde nach dem Schmelzen mit Kaliumnitrat, Zusatz von einem Gemenge von Magnesiumsulfat mit Ammoniumchlorid und Ammoniak zur Lösung Phosphor nachgewiesen. Wir haben es also mit einem Chlorphosphorprodukte zu thun. Trichlorhydrin entsteht Reboul's Angabe entgegen bei dieser Einwirkung nicht.

Die bei der Destillation zurückgebliebene Flüssigkeit wurde portionsweise in eine reichliche Menge Wasser geschüttet. Ich beabsichtigte damit, das wahrscheinlich entstandene Chlorid



in eben diese Säure, unter Bildung von Salzsäure, überzuführen.

Beim Zubringen zu Wasser fand Zersetzung der Masse statt unter schwacher Erwärmung, indem zugleich der bei weitem grösste Theil des Produktes sich löste und nur ein kleiner klebriger und

dicköliger Theil ungelöst zurückblieb. Durch Aether liess sich alles Organische aus dem Wasser wieder ausziehen, in dem neben freier Salzsäure auch freie phosphorige Säure nachgewiesen wurde. Beim Schütteln des Wassers mit Aether ging also sowohl der im Wasser gelöste, als auch der ungelöste Theil in ätherische Lösung und blieb nach dem Abdestilliren des Aethers als eine ziemlich dünnflüssige Masse zurück. Zur Trennung des im Wasser löslichen von dem darin unlöslichen Produkte wurde dieselbe abermals mit viel Wasser geschüttelt und die wässrige Lösung zur Entfernung alles darin fein suspendirten Oeles filtrirt. Es konnte auch in diesem Wasser freie Salzsäure und phosphorige Säure nachgewiesen werden. Die Lösung, mit Baryumcarbonat neutralisirt, ergab nur niederfallendes Baryumphosphit und gelöstes Baryumchlorid. Eine organische Säure und ein entstandenes Salz desselben war dagegen nicht zu finden. Es hatte sich vielmehr das entstandene organische Produkt bei dem Eindampfen der Baryumchloridlösung mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

Um über die Natur des Letzteren in's Klare zu kommen, wurde ein anderer Theil der wässrigen Lösung mit Aether geschüttelt, und dadurch das Produkt in ätherischer Lösung erhalten, der Aether abdestillirt und so eine nicht allzu dünnflüssige gelbliche Substanz erhalten, die keinen Phosphor enthielt, sich unverändert destilliren liess und zum bei Weitem grössten Theile zwischen $170-180^{\circ}$ überging, bei welchem Grade Verkohlung des Zurückbleibenden unter Ausstossung von weissen, nach Acrolein riechenden Dämpfen eintrat. Das Destillat siedete nach wenigen Rectificationen sehr constant bei $171-172^{\circ}$ (uncorrigirt) und bildete eine farblose ölige Flüssigkeit, die mit grün gesäunter Flamme brannte, also Chlor enthielt. Die Analysen erwiesen sie als Dichlorhydrin $C^3H^6Cl^2O$.

0,1844 Gr. Substanz ergaben 0,0807 Gr. OH^2 , entsprechend 0,00897 Gr. = 4,6 % H, und 0,1850 Gr. CO^2 , entsprechend 0,05048 Gr. = 27,4 % C.

Bei einer Chlorbestimmung mittelst Glühen mit Aetzkalk lieferten 0,1800 Gr. Substanz 0,4005 Gr. $AgCl^2$, entsprechend 0,0991 Gr. = 55,0 % Cl.

	ber.	gef.
C^3	= 27,9	27,4
H^6	= 4,6	4,6
Cl^2	= 55,1	55,0
O	= 12,4	—
	<u>100,0.</u>	

Das im Wasser unlösliche Produkt der Einwirkung wurde so lange mit immer frischem Wasser geschüttelt, bis in diesem keine Säure mehr nachweisbar war, also keine Zersetzung mehr stattfand, dann in Aether gelöst, dieser entwässert und abdestillirt. Es stellte so einen Körper dar von gelbbrauner Farbe, dickölgiger Consistenz und sehr bitterem Geschmack. Phosphor war in ihm nicht enthalten, dagegen Chlor. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde er analysirt. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1928 Gr. Substanz ergaben 0,0772 Gr. OH^2 , entsprechend 0,00857 Gr. = 4,2 % H, und 0,1967 Gr. CO^2 , entsprechend 0,05364 Gr. = 27,9 % C.

Die Chlorbestimmung ergab auf 0,2784 Gr. Substanz 0,5470 Gr. AgCl^2 , entsprechend 0,1357 Gr. = 48,6 % Cl.

Diese Werthe führen annähernd auf die Formel $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Cl}^3\text{O}^3$. Die Differenzen in dem Kohlenstoff- und Chlorgehalt könnte man durch eine Verunreinigung des Produktes mit Dichlorhydrin erklären:

	ber.	gef.		ber.
C^6	= 30,4	27,9	C^3	= 27,9
H^{10}	= 4,2	4,2	H^6	= 4,6
Cl^3	= 45,0	48,6	Cl^2	= 55,1
O^3	= 20,4	—	O	= 12,4
	<u>100,0</u>			<u>100,0</u>

Um diese Verunreinigung möglichst zu beseitigen, wurde die Masse in wenig Aether gelöst und diese Lösung tropfenweise in viel Wasser fallen gelassen. Der Aether wurde dabei vom Wasser aufgelöst, und das Oel kam in sehr fein vertheiltem Zustande mit dem Wasser in Berührung. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation wurde die Substanz wieder in Aether gelöst, dieser nach dem Entwässern abdestillirt, die Masse über Schwefelsäure getrocknet und abermals analysirt.

0,2103 Gr. Substanz ergaben jetzt 0,0817 Gr. OH^2 , entsprechend 0,00907 Gr. = 4,2 % H, und 0,2256 Gr. CO^2 , entsprechend 0,06153 Gr. = 29,3 % C. Und 0,2725 Gr. Substanz gaben 0,5185 Gr. AgCl^2 , entsprechend 0,1282 Gr. = 47,1 % Cl.

	ber.	gef.
C^6	= 30,4	29,3
H^{10}	= 4,2	4,2
Cl^3	= 45,0	47,1
O^3	= 20,4	—
	<u>100,0</u>	

Es nähert sich also die gefundene Prozentmenge der für die Formel $C^6H^{10}Cl^3O^3$ berechneten durch diesen Reinigungsprocess ganz entschieden.

Da das Dichlorhydrin mit Wasserdämpfen sich verflüchtigt, das im Wasser unlösliche Produkt dagegen nur sehr wenig flüchtig ist, so wurde, um die letzten Spuren des Ersteren zu entfernen, die Substanz anhaltend mit Wasser gekocht, das Wasser dann abgossen, die zurückbleibende klebrige Substanz in Aether gelöst, dieser entwässert, abdestillirt und die Masse, welche in ihrem Aussehen und ihrer sonstigen Consistenz sich nicht verändert hatte, zum Trocknen über Schwefelsäure gestellt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2327 Gr. ergaben 0,2508 Gr. OH^2 , entsprechend 0,0107 Gr. = 4,3 % H und 0,2581 Gr. CO^2 , entsprechend 0,0704 Gr. = 30,2 % C.

Bei der Chlorbestimmung lieferten 0,2787 Gr. Substanz 0,5062 Gr. $AgCl^2$, entsprechend 0,1243 Gr. = 44,6 % Cl.

	ber.	gef.
C^6	= 30,4	30,2
H^{10}	= 4,2	4,3
Cl^3	= 45,0	44,6
O^3	= 20,4	—
	<u>100,0.</u>	

Die in diesen Analysen gefundenen Zahlen stimmen also ganz gut mit den für die Formel $C^6H^{10}Cl^3O^3$ berechneten überein, und ich glaube deshalb, die Substanz jetzt für vollkommen rein halten zu dürfen.

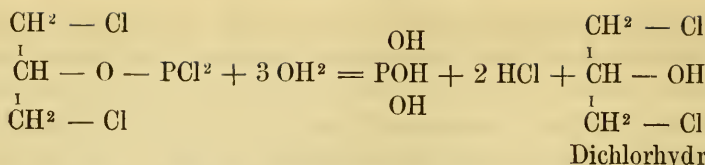
Obwohl es mir also nicht gelungen ist, eine Verbindung, die aus einem einfachen Zusammengehen von Phosphorchlorür und Epichlorhydrin entstanden ist, direct nachzuweisen, so glaube ich doch, indirecte Beweise dafür, dass eine solche einfache Addition stattfindet, in genügender Anzahl aufführen zu können. Dass das Phosphorchlorür wirklich gebunden ist, wird dadurch bewiesen, dass beim Erhitzen bis auf 170° nur ein geringer Theil desselben übergeht. Auch sprechen die Zersetzungsprodukte mit Wasser entschieden dafür, dass wir es hier mit einer Verbindung von Phosphorchlorür mit Epichlorhydrin zu thun haben. Denn wenn man auch zugesteht, dass die beim ersten Zersetzen der Substanz auftretende und nachgewiesene Salzsäure und phosphorige Säure von noch etwas beigemengtem Phosphorchlorür herrühren könnte, obwohl dies nicht wahrscheinlich ist, da ich das Produkt im Koh-

lensäurestrom anhaltend auf 170° erhitzt habe, so kann dies doch auf keinen Fall bei den beim zweiten Behandeln mit Wasser zur Trennung von dem in Wasser unlöslichen Produkt auftretenden freien Säuren der Fall sein. Sie müssen vielmehr von einer Verbindung des Phosphorchlorürs mit dem Epichlorhydrin herrühren, die sich mit Wasser nicht allzu schnell vollständig zersetzt, deshalb theilweise unzersetzt beim Schütteln des Wassers mit Aether in ätherische Lösung gegangen ist und dann erst beim zweiten Behandeln mit Wasser sich vollständig zerlegt hat.

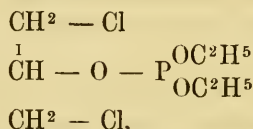
Dass das entstehende Dichlorhydrin sich verhältnissmässig leicht im Wasser löst, rührt jedenfalls von dem Gehalte des Letzteren dabei an freien Säuren her, wie ich ja auch am Anfang meiner Arbeit angab, dass sich Dichlorhydrin leicht in Essigsäurehaltigem Wasser auflöst.

Um zu sehen, ob Phosphorchlorür mit dem Epichlorhydrin sich im Verhältniss gleicher Mischungsgewichte vereinige, wurde folgender Versuch gemacht.

Es wurde zu 1 Mgt. Epichlorhydrin (20 Gr.) genau 1 Mgt. Phosphorchlorür (29,7 Gr.) gebracht und das Gemisch, wie gewöhnlich, in einer Retorte mit Rückflusskühler, an dessen offenem Ende ein Chlorcalciumrohr zur Vermeidung jeglichen Zutrittes von Wasser angebracht war, bei 100° aufeinander einwirken gelassen. Nach Beendigung der Reaction wurde die Retorte im Oelbade auf 120° erwärmt und im Kohlensäurestrom etwa nicht gebundenes Phosphorchlorür überzudestilliren versucht. Nach 2 Stunden ging Nichts mehr über. Die Menge des überdestillirten Phosphorchlorürs betrug 7,4 Gr., die sich mit Wasser vollständig zersetzten. Genau also $\frac{1}{4}$ der Menge des angewandten Phosphorchlorürs war übergegangen. Es hat somit den Anschein, als wenn bei unserer Einwirkung 4 Mgt. Epichlorhydrin sich mit 3 Mgt. Phosphorchlorür verbänden. Man kann die Thatsache, dass ein Theil des Phosphorchlorürs ungebunden bleibt, jedoch auch so erklären, dass sich schon bei der Einwirkung — nicht erst bei der Zersetzung mit Wasser — die Verbindung $C^6H^{10}Cl^3O^3$ unter Zusammengehen von 2 Mgt. C^3H^5OCl und Eintritt von O und Cl bildet und dann das übrige Epichlorhydrin sich mit dem Phosphorchlorür zu gleichen Mischungsgewichten verbände. Mir scheint sogar die letztere Erklärung die wahrscheinlichere, da sich dann auch die Zersetzung mit Wasser unter Bildung von Dichlorhydrin, Salzsäure und phosphorige Säure viel einfacher erklären lässt. Sie würde dann in folgender Weise vor sich gehen:



Welche von diesen beiden Anschauungen die richtige ist, wird erst dann zu entscheiden sein, wenn es gelungen ist, die Verbindung des Epichlorhydrins mit Phosphorchlorür in analysirbare Form überzuführen. Es wäre ein interessantes Object späterer Untersuchungen, das Produkt der Einwirkung von absolutem Alkohol oder Natriumäthylat auszusetzen. Vielleicht bildete sich dann die Verbindung



womit der Aethyläther der neuen Säure dargestellt und zugleich ein wichtiges Argument für die Erlenmeyer'sche Auffassung der Constitution des Epichlorhydrins geliefert wäre, da nur diese allein, so weit sich bis jetzt übersehen lässt, eine befriedigende Erklärung von der Constitution dieser Verbindung zu geben im Stande ist.

Rückblick.

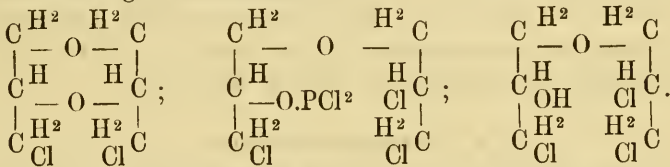
Fassen wir die Resultate dieser Untersuchungen noch einmal kurz zusammen, so haben wir Folgendes:

- 1) Bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Glycerin mit Eisessig entsteht nur das bei 176° siedende, nicht auch das bei 184° siedende Dichlorhydrin.
- 2) Bei dieser Einwirkung entsteht kein Acetodichlorhydrin und Acetochlorhydrin, dagegen Monacetin.
- 3) Bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Epichlorhydrin entsteht neben Allylalkohol und Isopropylalkohol auch Glycerin und Polyglycerin.
- 4) Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Epichlorhydrin entsteht das bei 155° siedende Trichlorhydrin neben wenig höher siedenden Produkten.
- 5) Bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Epichlorhydrin entsteht kein Trichlorhydrin; dagegen durch einfaches Zusammengehen beider Körper eine Verbindung, die sich mit Wasser in Dichlorhydrin, Salzsäure und phosphorige Säure zer-

setzt, sowie in eine in Wasser unlösliche ölige Substanz von der Zusammensetzung $C^6H^{10}Cl^3O^3$.

Jena, April 1876.

Nachschrift. Um über die Verbindung, für welche Hr. Dr. Portius die Formel: $C^6H^{10}Cl^3O^3$ aufstellte, etwas Näheres zu erfahren, habe ich dieselbe durch Hrn. Dr. Looss noch einmal darstellen und analysiren lassen. Er fand einmal: 30,7 Proc. Kohlenstoff, 4,5 Proc. Wasserstoff und 45,6 Proc. Chlor; ein anderesmal: 31,2 Proc. Kohlenstoff und 4,4 Proc. Wasserstoff. Es scheint mir keinem Zweifel zu unterliegen, dass die analysirte Substanz noch nicht rein war, was weitere Untersuchungen ergeben müssen. Vielleicht ist sie ein Abkömmling eines Di-Epichlorhydrins von der Zusammensetzung: $C^6H^{11}Cl^3O^2$ d. h. das Trichlorhydrin des Pyroglycerins $C^6H^{14}O^5$ ($= 2 C^3H^8O^3 - OH^2$), und aus folgenden Verbindungen entstanden:



Geuther.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft](#)

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: [NF_6](#)

Autor(en)/Author(s): Portius Carl

Artikel/Article: [Ueber die Bildung von Dichlorhydrin, über die Einwirkung des Natriumamalgams und der Phosphorchloride auf Epichlorhydrin. 54-75](#)