Die Bildungsweise der Chlorhydrine

VIII. Über die Addition von unterchloriger Säure an eine Doppelbindung

LENNART SMITH und STURE SKYLE*

Organische Abteilung, Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

Michael¹ hat einmal die Hypothese aufgestellt, dass die Reaktion zwischen unterchloriger Säure und einem Äthylenkörper in zwei Stufen vor sich ginge. Für den einfachsten Fall also folgendermassen:

Diese Hypothese sollte von einigen (doch nicht publizierten) Experimenten gestützt werden². Befunde bei einer Untersuchung über die Darstellung von Äthylenchlorhydrin aus Äthylen und Chlor in wässriger Lösung hat auch Frahm³ veranlasst, sich dieser Auffassung anzuschliessen. Indessen haben Moureu und Dodé⁴ gezeigt, dass im Falle des Äthylenchlorhydrins die Geschwindigkeit der Äthylenchlorhydrinbildung (also der Bruttoreaktion) grösser ist als die Geschwindigkeit der Teilreaktion 2, was ja mit der Hypothese Michaels nicht vereinbar ist.**

* Manus von Smith.

** Zu der Arbeit von Moureu und Dodé möchte ich doch eine Bemerkung fügen. Obwohl die Richtigkeit ihrer Schlussfolgerungen nicht bezweifelt werden kann, scheint es ihnen entgangen zu sein, dass die Äthylenoxyde in verdünnter Salzsäure nicht nur Chlorwasserstoff, sondern auch Wasser unter Glykolbildung schnell addieren. Durch diese Reaktion wird die Chlorwasserstoffaddition bald zum Stillstande gebracht. Sie haben also ihre Messungen der Geschwindigkeit dieser Reaktion falsch gedeutet. Wären aber — nach der Auffassung Michaels — nennenswerte Mengen Äthylenoxyde in der Lösung anwesend, dann könnte man erwarten, dass bei der Chlorhydrinbildung aus Äthylenkörpern und unterchloriger Säure immer Glykole als Nebenprodukte gebildet würden. Dies ist doch, wie wir gefunden haben, nicht der Fall.

Bei unsymmetrischen Äthylenkörpern liegt die Möglichkeit vor, die Hypothese Michaels in besonderer Weise zu prüfen. Bei solchen Körpern (z. B. $R' \cdot CH = CH \cdot R''$) führt die Addition von unterchloriger Säure zu zwei verschiedenen Isomeren, nämlich $HO \cdot R'CH \cdot CHR''Cl$ und $Cl \cdot R'CH \cdot CHR'' \cdot OH$, und bei der Gültigkeit der genannten Hypothese würden die Proportionen zwischen den gebildeten Mengen dieser beiden Isomeren bei der Addition von unterchloriger Säure an $R' \cdot CH = CHR''$ dieselben sein wie bei der Addition von Chlorwasserstoff an die entsprechende Oxydverbindung $R'CH-CH \cdot R''$.

In der Tat habe ich schon früher in der angedeuteten Weise einige Reaktionen untersucht, die die Unhaltbarkeit Michaels Hypothese beweisen. Es galt erstens die Bildung von Glycerinmonochlorhydrin (I), bzw. Glycerindichlorhydrin (II)⁵

I A gab die Proportion, % aa : % ab = 0,5 : 1
I B » » » , » aa : » ab = 100 : < 1

II A gab die Proportion, % a : % b = 2,3 : 1
II B » » » , » a : » b = 7,9 : 1

Die oben angegebenen Proportionen gelten für Reaktionstemperaturen in der Nähe von 0°.

Da einige dieser Bestimmungen zu einer Zeit ausgeführt worden sind, wo die analytische (kinetisch-analytische) Bestimmung der Zusammensetzung der entstehenden Isomerengemische noch nicht genügend entwickelt war, haben wir * Reaktionen I A und II A von neuem in derselben Hinsicht einer genauen Untersuchung unterzogen. Reaktionstemperatur — 5°. Bei einer Ausbeute von 77 % wurde für I A einen Prozentgehalt von 67,4 % α, β -Dichlorhydrin

* Experimente von Sture Skyle. Seine vollständige Untersuchung wird später veröffentlicht.

und bei der Ausbeute 76 % für II A 26 % β -Monochlorhydrin erhalten. Die Proportionen werden also für I A 0,5 : 1 und für II A 2,8 : 1.

Die Übereinstimmung mit früheren Bestimmungen ist gut. Die Abweichung im zweiten Falle kann z. B. Verschiedenheiten in der Ausführung der Reaktion zugeschrieben werden oder vielleicht dem Umstande, dass bei meinen ersten Versuchen die Reinigung des Rohproduktes durch fraktionierte Destillation geschah. Dadurch können Veränderungen in der Zusammensetzung des Gemisches entstanden sein.

Für *Propylenchlorhydrine* (Reaktionssystem III) lagen auch alte Untersuchungen (l. c.) von mir vor für sowohl Reaktion A wie B. Indessen konnten meine Messungen früher nicht quantitativ verwertet werden. Erstens war die alkalische Zersetzungsgeschwindigkeit nur für die α -Isomere bekannt, und kinetische Analyse setzt ja die Kenntnis von beiden Konstanten voraus. Die Konstante der β -Verbindung ist jetzt ⁶ bestimmt worden und beträgt 2,65 (20°); $k_\alpha = 7,85$ (20°). Nimmt man dasselbe Verhältnis der Konstanten bei 25° wie bei 20° an, resultiert für jene Temperatur $k_\alpha = 14,3$, $k_\beta = 4,7$, woraus nach meinen früheren Messungen (bei 25°) für die Addition von *Chlorwasserstoff an Propylenoxyd* % α : % $\beta = 3 : 1$ * (B-Reaktion) berechnet wird.

Für die entsprechende »A-Reaktion« — Addition von unterchloriger Säure an Propylen — lassen sich trotz des Kenntnisses von k_β meine damaligen Versuche nicht gut auswerten, weil bei der genannten Reaktion die damals angewandte »unterchlorige Säure«, ⁷ als Nebenprodukt Monochloraceton (etwa 25 %) gab, das auch sehr schnell (und viel schneller als die Propylenchlorhydrine) in alkalischer Lösung zersetzt wird. Die kinetische Analyse wurde dadurch zu kompliziert und unsicher. Doch schätzte ich damals ⁸ die Proportionen % α : % $\beta = 9 : 1$, was ich doch als wenig zuverlässig angab. Skyle hat in seinen fortgesetzten Untersuchungen über Addition von unterchloriger Säure an Doppelbindungen zeigen können, dass bei Verwendung von *reiner* unterchloriger Säure kein Monochloraceton entsteht. Er konnte dadurch die Proportionen $\alpha : \beta$ ziemlich genau bestimmen, die überraschenderweise mit den früher geschätzten übereinstimmen. Für Reaktion III somit:

III A gab die Proportion, % α : % $\beta = 10 : 1$

III B » » » , » α : » $\beta = 3 : 1$

* Bestätigt bei neueren, genaueren Versuchen von Forsberg.

Über die Proportionen bei Addition von unterchloriger Säure an *zweifach* in β -Stellung substituiertes Äthylen (1,1-Dimethyläthylen) kann nichts ausgesagt werden, solange man in wässriger Lösung mit chloridhaltiger unterchloriger Säure arbeitet, denn das isomere Chlorhydrin mit tertiärem Chlor wird schon durch Wasser zersetzt. Michael und Leighton⁹ meinen, es sei immerhin möglich, dass die genannte Verbindung »in sehr geringem Masse entsteht«.*

Die Proportionen bei Addition von Chlorwasserstoff an 1,1-Dimethyläthylenoxyd sind dagegen bekannt¹⁰. Der Gehalt an β -Verbindung wird erhöht im Vergleich mit Propylenoxyd. Das Verhältnis $\% \alpha : \% \beta$ sinkt auf 0,8 : 1. Bei weiterer Substitution von H durch CH_3 (in α -Stellung) sinkt dieses Verhältnis abermals auf (0,5 : 1).

ANALOGUE VERSUCHE MIT GLYCERINBROMHYDRINEN.

Diese Befunde bei Chlorhydrinen werden durch die Versuche mit vor allem *Glycerinbromhydrinen* gestützt, die von Laudon¹¹ ausgeführt worden sind. — Bei Wiedergabe seiner Resultate verwende ich Bezeichnungen, die analog mit den obigen (S. 40) sind: »BrIA» = Reaktion zwischen Allylbromid und unterbromiger Säure; »Bra» = α -Glycerinmonobromhydrin u.s.w.

Br I A	gab die Proportion, $\% \text{ Bra} : \% \text{ Br}\beta = 0,25 : 1$
Br I B	» » » » $\text{Bra} : \% \text{ Br}\beta = 100 : <1$
Br II A	» » » » $\text{Braa} : \% \text{ Bra}\beta = 2 : 1$
Br II B	» » » » $\text{Braa} : \% \text{ Bra}\beta = 13 : 1$

Die Übereinstimmung zwischen Chlor- und Bromverbindungen ist in beiden Reaktionstypen erstaunenswert gut.

ZUSAMMENSTELLUNG

		Bromhydrine
I A	$\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{HOCl}; \% \alpha\alpha : \% \alpha\beta = 0,5 : 1$	0,25 : 1
II A	$\text{HO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{ » } \alpha : \text{ » } \beta = 2,8 : 1$	2 : 1
III A	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{ » } \alpha : \text{ » } \beta = 10 : 1$	

* Skyle greift dieses Problem unter Verwendung von *reiner* unterchloriger Säure an.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Unterschiede in den Proportionen zwischen den "α"-und den "β"-Isomeren bei Addition von unterchloriger Säure an eine Doppelbindung und von Chlorwasserstoff an die entsprechende Oxydverbindung sind im allgemeinen so erheblich, dass von einer allgemeinen Gültigkeit der Hypothese von Michael-Frahm nicht die Rede sein kann. Zu einem *geringen Betrage* wäre eine intermediäre Bildung von Oxydverbindung immerhin möglich.

Die Verhältniszahlen »% α : % β« verändern sich in auffallender Weise in den A-Serien I—III und in den entsprechenden B-Serien in entgegengesetzter Richtung. Betrachtet man das Chloratom in HCl, bzw. HOCl als das dirigierende "Schlüssatom", kan dies nicht befremden, denn hierdurch wird *die entgegengesetzte Wirkung* von H, OH und Cl *auf einerseits* relativ *positives Chlor in HOCl* und *andererseits negatives in HCl* dargetan. Dieser Befund ist sehr interessant und, soweit ich weiss, bisher experimentell nicht in dieser Weise nachgewiesen. Die Wirkung dieses Ladungsunterschiedes sieht man vielleicht am deutlichsten beim Vergleich der Reaktionen IA und IB: in jener tritt das "positive" HOCl-Chlor zu $\frac{2}{3}$ in Nachbarstellung zum negativen Chloratom in Allylchlorid, in dieser das negative HCl-Chlor nur zu < 1 % in derselben Stellung zum Chloratom in Epichlorhydrin.

Markownikoffs Regel, nach welcher Halogen vorzugsweise an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom geht, gilt beim Übergang von III B zu IV B, von IV B zu V B dagegen nicht. Man sollte in dem letzten Falle eine Vermehrung des Gehaltes an Chlor in α-Stellung erwarten, während statt dessen eine Verminderung eintritt. Hier können stereochemische Verhältnisse eine Rolle spielen. Substitution (von H durch OH und Cl) an dem dem Ring benachbarten Kohlenstoffatom verändert indessen die »α : β«-Proportionen viel mehr als ein Ersatz von Wasserstoff durch Methyl an dem Ringkohlenstoffatom. Markownikoffs Regel wird hierdurch ungültig.

LITERATUR

1. Michael, A. *J. prakt. Chem.* **60** (1899) 463.
2. Michael, A. *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1268.
3. Frahm, E. *Rec. trav. chim.* **50** (1931) 261.
4. Moureu, H., und Dodé, M. *Bull. soc. chim. France Sér. T* **4**:1 (1937) 281.
5. Smith, L. *Z. physik. Chem.* **92** (1918) 717; **94** (1920) 691; **95** (1920) 66.
6. Forsberg, G., und Smith, L. *Acta Chem. Scand.* **1** (1947) 577.
7. Henry, L. *Compt. rend.* **79** (1874) 1258.
8. Smith, L. *Z. physik. Chem.* **43** (1918) 84.
9. Michael, A., und Leighon, V. *Ber.* **39** (1906) 2795.
10. Nilsson, H., und Smith, L. *Z. physik. Chem.* **166** (1933) 136.
11. Laudon, J. *Några alifatiska halogenföreningars bildningssätt och hydrolyshastighet*.
Lund (1937).

Eingegangen am 3. November 1949.