Die Bildungsweise der Chlorhydrine

IX. Einige Additionsversuche mit Epichlorhydrin und Glyceringlycid

LENNART SMITH

Kemiska Institutionen, Lund, Schweden

1. DER EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE ISOMERENBILDUNG BEI DER ADDITION VON CHLORWASSERSTOFF

Experimente von ÅKE SVENSSON und LARS ASSARSSON

Bei Untersuchung der Reaktion:

wurde gefunden¹, dass die relative Menge des β -Glycerinmonochlorhydrins mit steigender Temperatur zunimmt, z. B. in Ätherlösung bei -75° 2,5 % β -Chlorhydrin, bei $+25^\circ$ 15,5 % der genannten Verbindung. Dies muss bedeuten, dass die Additionsgeschwindigkeiten längs des Weges A (siehe oben) zu denjenigen längs des Weges B sich bei 25° wie 5,5 : 1, bei -75° wie 40 : 1 verhalten. Solche Versuche sind neuerdings in wässriger Lösung wiederholt worden, wobei wir bei den Additionstemperaturen 0° und 100° die Zahlen 10 %, bzw. 17 % β -Verbindung fanden *.

Der Gehalt an α -Verbindung vermindert sich mit sinkender Temperatur, doch wird niemals — bei noch so niedriger Temperatur — reine α -Verbindung entstehen können.

Man müsste annehmen, dass eine solche Gesetzmässigkeit bei allen gleichartigen Reaktionen vorhanden ist, so z. B. auch bei der Reaktion zwischen Epichlorhydrin und Chlorwasserstoff;

* Vorläufige Ziffern. Die Versuche werden wiederholt.

Hier würde man folglich auch ein Gemisch von Glycerindichlorhydrinen erwarten, das mit steigender Temperatur sich zugunsten der β -Verbindung verschieben sollte.

Aber eben für diese Reaktion ist es eine uralte Vorstellung, dass ausschliesslich α - α_1 -Verbindung gebildet wird, wobei als Kriterium früher ² vor allem die Konstanz des Siedepunktes des Reaktionsproduktes diene. Es lässt sich aber einwenden, dass dieses Kriterium eben hier keinen grösseren Wert hat, weil der Unterschied der Siedepunkte für die beiden Isomeren nur etwa 8° beträgt und eine Beimischung von einigen Prozenten der α - β -Verbindung sich durch eine Siedepunktsbestimmung mit älteren Methoden sich gar nicht nachweisen lässt.

Viel genauer ist die Bestimmung der alkalischen Zersetzungsgeschwindigkeit ³ des Reaktionsproduktes. Da diese Geschwindigkeit für die eben genannte α - α_1 -Verbindung mehr als 100 mal grösser ist als für die α - β -Verbindung, würde ein Gehalt von 1—2 Prozent mit Sicherheit beobachtet werden können, indem die Geschwindigkeitskoeffizienten des Reaktionsproduktes mit steigender Umsetzung abnehmen würden. Die ersten kinetischen Analysen dieses Reaktionsproduktes ⁴ wurden bei 25° ausgeführt. Das Resultat der Analyse war indessen etwas unsicher, weil die Geschwindigkeiten so gross sind, dass auch mit guter Versuchsmethodik die Versuchsfehler in der Richtung wirken, dass die ersten kinetischen Koeffizienten in jeder Serie (Zeiten 1—2 Min.) auch bei einer isomerenfreien Verbindung etwas höher als die späteren ausfallen. Infolgedessen kann man nicht entscheiden, ob bei α - α_1 -Dichlorhydrin ein solcher kleiner Abfall der Konstanten Versuchsfehlern oder Einmischung von α - β -Verbindung zuzuschreiben ist.

Ich führe einige Beispiele solcher Zersetzungsgeschwindigkeiten an: die Addition von Chlorwasserstoff an Epichlorhydrin wurde »bei Zimmertemperatur« ausgeführt; die Bestimmung der Zersetzung geschah bei 25°; Konzentrationen von Chlorhydrin und Alkali etwa 0,006 mol; Probenahmen bei 30—80 % Umsetzung. Die bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten einer Serie waren: 80,5; 77,9; 76,7; 77,7.

Zersetzungsversuche mit α - α_1 -Dichlorhydrin unter Zuhilfenahme von Soda-Bicarbonatpuffern sind von Laudon ⁵ und Bergkvist ⁶ ausgeführt worden. Die Reaktion geht hier sehr langsam, warum die Messungen bequem sind. Der letztgenannte hat in seinen Berechnungen auch die Einwirkung der anwesenden Ionen des Puffers auf die sek. Diss.konstante der Kohlensäure be-

rücksichtigt, und daher tadellose — also Koeffizienten ohne Gang — Geschwindigkeitskoeffizienten gefunden, die auch hinsichtlich des Absolutwertes mit den oben angeführten (mit reiner Natronlauge) gewonnenen Zahlen übereinstimmen (bei verschiedenen Pufferkonzentrationen also die Koeffizienten 74; 76 und 80). Dass hierbei die grössten Pufferkonzentrationen auch die grössten Konstanten geben — bei reiner Natronlauge ist es umgekehrt —, liegt wohl an den Berechnungen.

Indessen ist eine kinetische Analyse mit Hilfe einer Pufferlösung aus theoretischen Gründen weniger empfindlich für eine sehr kleine »Verunreinigung« der α - β -Verbindung als eine solche mit Lauge *. Es schien daher wünschenswert, die kinetischen Analysen mit reiner Lauge bei niedrigerer Temperatur und mit verbesserter Methodik auszuführen, um hinreichende experimentelle Sicherheit zu erreichen und die in dieser Weise gewonnenen Prozentzahlen mit den Resultaten der Analysen mit Pufferlösungen zu vergleichen.

Die Addition von Chlorwasserstoff an Epichlorhydrin wurde teils bei -10° , teils bei $+100^\circ$ durchgeführt, wobei besondere Vorsichtsmassregeln getroffen wurden, um die Reaktionswärme genügend schnell wegzuleiten. Die Reaktion ist bei 100° sehr heftig.

Synthese bei -10° . Das Reaktionsgefäss war ein dreitubulierter Kolben, 150 g konc. Salzsäure enthaltend (Kühlung von aussen). 100 g neudest. Epichlorhydrin wurden durch eine kapillare Glasspirale eingeführt, derer Windungen sich in der Säure befanden. Während der Zusetzungzeit (2 Std.) wurde die Lösung intensiv turbiniert. Das Gemisch blieb noch 2 Std. bei derselben Temperatur stehen, dann wurde mit Magnesiumsulfat ausgesalzt, das Öl abgeschieden und die wässrige Lösung mit Äther extrahiert. Es schien uns nämlich wichtig, das Reaktionsprodukt so vollständig wie möglich zur kinetischen Analyse mitzunehmen. Öl + Extrakt wurden mit Kaliumcarbonat geschüttelt und der Äther abdestilliert (Gew. des Rohproduktes 97 g). Das Produkt wurde dreimal in Vakuum destilliert, wobei solche Bedingungen eingehalten wurden, dass kein Fraktionieren der möglicherweise anwesenden beiden isomeren Dichlorhydrine stattfinden konnte. Auch bei der ersten Destillation blieb nur ein sehr unbedeutender Rückstand im Destillationskolben.

Die Synthese bei 100° wurde in derselben Weise angeführt, nur wurde 20 %-ige Salzsäure benutzt: 260 g Säure und 95 g Epichlorhydrin, Gew. des Rohproduktes 98 g. Zeit für Zusetzen der Säure 1 Stunde.

Analysen:

* Im ersten Falle haben wir die Gleichung einer pseudomonomolekularen, im späteren einer bimolekularen Reaktion.

— 10°-Dichlorhydrin: % Cl: 55,13; gef. 54,98; $n_D^{20} = 1,4837$; $d_4^{20} = 1,3639$;
 $MR_D = 27,04$ (ber. 27,31).

+ 100°-Dichlorhydrin: % Cl: gef. 54,93; $n_D = 1,4838$; $d_4^{20} = 1,3637$;
 $MR_D = 27,04$.

Die physikalischen Konstanten sind, wie ersichtlich, innerhalb der Versuchsfehler identisch für die beiden Produkte *.

Um zu prüfen, ob bei der Reaktion bei 100° eine eventuelle isomerisierende Einwirkung der Salzsäure auf das gebildete Isomerengemisch stattfand, wurde reine α - α_1 -Isomere eine Stunde mit der äquivalenten Menge Salzsäure auf 100° erhitzt. Das Chlorhydrin wurde wie früher erwähnt isoliert und danach kinetisch analysiert, wie unten beschrieben. Keine Veränderung konnte kinetisch nachgewiesen werden.

Die Synthese des α - β -Dichlorhydrins geschah nach King-Pyman⁷. Konstanten des Produkts: $n_D = 1,4829$; $d_4^{20} = 1,3546$; $MR_D = 27,19$.

Zersetzungsgeschwindigkeiten siehe unten.

Die Bestimmung der alkalischen Zersetzungsgeschwindigkeit — also die kinetische Analyse — wurde bei 25° und 15° unter Zuhilfenahme folgender Methodik vorgenommen. Reaktionsgefäß: weithalsige Flasche (250 ml), in welche kohlensäurefreie Luft eingeblasen wurde. Intensives Turbinieren der Lösung. Zu der alkalischen Lösung in der Flasche wurde zur Zeit $t = 0$ aus einem kleinen (mit Kork gewogenem) Becher die Chlorhydrinlösung in einem Zuge gegossen, wonach der Becher zurückgewogen wurde. Die Reaktionszeit wurde mit einem kontrollierten Metronom gemessen. Die Reaktion wurde durch Eingiessen von Salpetersäure unterbrochen, wonach die Chloridionen potentiometrisch bestimmt wurden. In den kinetischen Analysen bei 0° wurde die gewöhnliche⁴ kinetische Methode als hinreichend genau angesehen. Die Konzentrationen (Mol/Lit.) waren in allen Versuchen etwa: Baryt = 0,01, Chlorhydrin = 0,007, Totalvolumen der Lösungen etwa 120 ml.

Originaltabellen für die alkalische Zersetzungsgeschwindigkeit werden nur für das 100°-Produkt angeführt, für die übrigen nur Mittelwerte (k_M), nebst den mittleren Fehlern (F) derselben; Δk bedeutet die (graphisch bestimmte) Abnahme des bimol. Geschwindigkeitskoeffizienten von 20 % bis 80 % Umsetzung. »Temp«. gibt die Temperatur bei der *kinet. Analyse* an.

* Diese Synthesen wurden zu verschiedenen Zeiten unabhängig von einander von Svensson und Assarsson ausgeführt. Die angeführten Werte rühren von Svensson her, der mit etwas grösserer Genauigkeit gearbeitet hat. Die Ziffern Assarssons sind indessen mit denjenigen Svenssons beinahe identisch. Die Zersetzungsgeschwindigkeit mit Natronlauge wurde von Svensson bestimmt, diejenige mit Puffer von Assarsson. — Aira Halonen machte dieselben Synthesen, kinetische Bestimmungen nach einer anderen Methode. Ihre Bestimmungen waren indessen nicht genügend sicher, um kinetisch verwertet werden zu kommen. Für 100°-Synthese fand sie etwa 5 % α - β -Verbindung.

Tabelle 1.

Synthese bei	Temp.	K_M	F	$F\%$	Δk	$\Delta k : F$
— 10°	25,00°	69,6 ± 0,3		0,4	3,1 4 %	10
— 10°	15,00°	23,14 ± 0,07				
— 10°	15,00°	23,14 ± 0,07		0,3	0,3 1 %	4
— 10°	0,02°	3,41 ± 0,002		0,06	0,01 0,3 %	5

Die »Abnahme« (Δk) ist bei »Temp« = 25° noch 10 mal grösser als der mittlere Versuchsfehler, um bei 15° und 0° auf die Hälfte dieser zu sinken. Da die letzten Serien mit verschiedener Versuchsmethodik ausgeführt sind, kann man annehmen, dass die in denselben bestehende Abnahme auf die Gegenwart der α - β -Verbindung in sehr kleiner Menge hindeutet. Über die mutmassliche Grösse derselben siehe unten. — In den Tabellen unten ist t in Min. angegeben; »%« bedeutet prozentische Umsetzung.

Tabelle 2 (Temp. = 0,02°).

(Synthese bei 100°)

t	6,5	11,0	15,0	20,0	28,5	36,0	48,0
%	1,75	26,9	33,7	40,8	50,7	56,8	64,9 %
k	3,22	3,22	3,20	3,17	3,16	3,15	3,14

Am einfachsten werden die Tabellen in der folgenden Weise für kinetische Analyse verwertet. Man nimmt an, dass die Synthese — 10° reine α - α_1 -Isomere gibt: dass also $k_\alpha = 3,41$ bei 0°,02. Für die α - β -Isomere bestimmten wir (siehe unten) für 0°,02: $k_\beta = 0,0135$. Wird nun nach Tabelle 2 der Anfangswert extrapoliert, resultiert 3,25. Einfache Mischungsrechnung für $t = 0$ ergibt dann 4,4 % α - β -Chlorhydrin im 100°-Gemisch.

Kinetische Analyse mit Soda-Bicarbonatpufferlösung (25°): k_p in Tabelle 3 bedeutet der direkt gefundene Geschw.-Koeffizient (Berechnung des bimol. Koeffizienten (k) siehe Bergkvist, l. c.). Für das — 10°-Produkt wurde bei 25° gefunden $10^3 \cdot k_{pa} = 7,32 \pm 0,07$, woraus $k = 76 \pm 0,7$. Ein Versuch mit dem + 100°-Produkt wird in Tabelle 3 wiedergeben.

Tabelle 3 (Temp. 25,0°).

t	15	30	60	90	120	150	180	210
%	10	19	34	46	55	62	69	73
$k_p \cdot 10^3$	7,11	7,00	7,06	7,04	6,94	6,88	6,84	6,72

Zur Zeit t_0 extrapoliert wird der Koeffizient 7,10. Zwei weitere Versuche ergaben 7,11 bzw. 7,08. Mittel also $7,10 \cdot 10^{-3}$. Für die α - β -Verbindung (siehe

unten) hat man ($25^{\circ}, 0$) $k_{p\beta} = 8 \cdot 10^{-5}$. Hieraus berechnet man für das Gemisch 3,0 % α - β -Verbindung. Der k -Wert für die α - β -Verbindung ist unsicher und zwar zu hoch, weil bei der sehr langsamen Reaktion in Pufferlösung gleichzeitig Wasser an das gebildete Epichlorhydrin addiert wird und das entstehende Glycerin- α -monochlorhydrin dann verhältnismässig schnell mit dem Puffer reagiert. Doch spielt in diesem Falle ein Fehler in $k_{p\beta}$ bis auf 100 % keine Rolle für die Analyse.

In Tabelle 4 wird ein Beispiel der Zersetzungsgeschwindigkeiten (Baryt) des α - β -Chlorhydrins bei 25° wiedergeben. Wegen der oben angedeuteten Komplikationen im Reaktionsmechanismus kann kein Mittel genommen werden.

Tabelle 4 ($25,0^{\circ}$).

t	60	92	130	176	235	310	410
%	18	25	32	39	48	56	66
k_{β}	0,359	0,353	0,351	0,344	0,351	0,361	0,384

Wie ersichtlich gehen die k -Werte durch ein Minimum, und dasselbe ist der Fall bei 15° und 0° . Das Ansteigen nach dem Minimum beruht — wie eben gesagt — auf die Bildung von Epichlorhydrin. Die Abnahme vor dem Minimum wird am besten erklärt durch die Anwesenheit einer Verunreinigung in kleiner Menge, aber mit grosser Zersetzungsgeschwindigkeit. Mehrere Möglichkeiten zur Bildung einer solchen sind vorhanden. Die Koeffizienten in Tabelle 4 sind alle von der Zeit $t = 0$ berechnet. Durch Rechnung mit der $(t_2 - t_1)$ — Formel unter Vernachlässigung des $(0 - t)$ -Wertes wird der Einfluss der Verunreinigung eliminiert. In dieser Weise wurden folgende k_{β} -Werte (Baryt) (bei etwa 25 % Umsetzung) gefunden: bei 25° 0,334; bei 15° 0,0970 und bei $0,02^{\circ}$ 0,0135 (die beiden ersten Werte sind Mittel von je 2 Serien).

2. DIE GÜLTIGKEIT VON MICHAELS REGEL BEI DER DICHLORHYDRINBILDUNG

Diese Regel lautet: »Können zwei isomere oder alloisomere Verbindungen aus einer ungesättigten * Verbindung gebildet werden, so entsteht ein direktes Verhältnis zwischen den relativen Mengen der gebildeten Additionsprodukte und den Geschwindigkeiten, mit welchen sie in die Ursubstanz zurückgeführt werden können.«

Für das anfangs erwähnte System: Glyceringlycid, Chlorwasserstoff und Glycerinmonochlorhydrin gilt, wie früher ⁸ gezeigt worden ist, diese Regel gut.

* »ungesättigt« im weiteren Sinne.

An der soeben zitierten Stelle habe ich geschrieben, dass »bei den Glycerindichlorhydrinen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Regel Michaels sich vorfindet«. Ich habe dabei an den Umstand gedacht, dass bei Zimmertemperatur einerseits das Verhältnis der alkalischen Zersetzungsgeschwindigkeiten $k_{\alpha\alpha_1} : k_{\alpha\beta} > 100$ ist, andererseits, dass die Anwesenheit der $\alpha\beta$ -Verbindung im Additionsprodukte zu dieser Zeit nicht nachgewiesen war, was auf ein Verhältnis der Additionsgeschwindigkeiten $C_{\alpha\alpha_1} : C_{\alpha\beta} > 100$ hindeutete. Eine Voraussetzung für die allgemeine Gültigkeit der genannten Regel ist jedoch, dass die bei einer Temperatur nachgewiesene Gleichheit der Verhältnisse der Additions- und Abspaltungsgeschwindigkeiten auch bei anderen Temperaturen erhalten bleibt. Hier wird ein Versuch gemacht, zu untersuchen, ob die Regel bei der Bildung der Dichlorhydrine bei verschiedenen Temperaturen Gültigkeit hat.

Die Temperaturkoeffizienten der Abspaltungsgeschwindigkeiten (k) werden berechnet (zwischen 25° und 0° *) nach der Formel:

$$\ln k_T = -\frac{A}{T} + B$$

Für die $\alpha\alpha_1$ -Verbindung wird erhalten: $A = 9\,810$ $B = 37,20$

» » $\alpha\beta$ - » » » : $A = 10\,440$ $B = 34,00$

Aus diesen Werten ergeben sich wiederum die Aktivierungsenergien $E_{\alpha\alpha_1} = 19\,500$ und $E_{\alpha\beta} = 20\,700$.

Die Geschwindigkeiten bei 100°, bzw. -10° werden hieraus berechnet und aus diesen dann die Geschwindigkeitsverhältnisse ($k_{\alpha\alpha_1} : k_{\alpha\beta}$). Bei 100° wird das Verhältnis = 130, bei -10° = 270. Wäre die Regel Michaels gültig bei diesen Temperaturen, würden auch die Prozentgehalte der $\alpha\alpha_1$ -Verbindung zu denjenigen der $\alpha\beta$ -Verbindung im Gemisch sich wie diese Zahlen verhalten, d. h. das Reaktionsprodukt würde bei 100° 0,8 %, bei -10° 0,4 % $\alpha\beta$ -Verbindung enthalten.

Bei den Synthesen wurde gefunden:

für das bei 100° dargestellte Chlorhydringemisch (siehe oben): % $\alpha\beta$ -Verbindung = 4,4 bzw. 3,0, also im Mittel 3,7 %. Für das »-10°-Produkt« entspricht die Abnahme Δk (Tabelle 1) bei 0,02° einem Gehalte von 0,3 % $\alpha\beta$ -Verbindung, allerdings eine sehr grobe Schätzung.

Die Gültigkeit der Regel bei verschiedenen Temperaturen kann durch unsere Versuche nicht als bewiesen angesehen werden. Die Nichtgültigkeit

* Berechnungen unter Rücksichtnahme auf die Werte bei 15° gibt ziemlich genau dasselbe Resultat.

vielleicht auch nicht, denn die Berechnung der Abspaltungsgeschwindigkeiten bei 100° aus denjenigen bei 0—25° bedeutet eine unsichere Extrapolation, bei der α - β -Verbindung besonders unsicher aus dem Grunde, dass die Reaktion derselben mit Alkali, wie oben erwähnt wurde, einige Nebenreaktionen in sich schliesst.

[3. NOTIZEN ÜBER DIE ADDITION VON SÄURECHLORIDEN AN GLYCERINGLYCID

Experimente von ANDERS KYLIN und STIG ANDERSSON

Die Reaktion zwischen Säurechloriden und Glyceringlycid ist kompliziert. Einerseits kann eine direkte Addition unter Bildung von zwei acylierten Chlorhydrinen stattfinden:

Diese werden dann nachher eventuell an der Hydroxylgruppe acyliert. Andererseits könnte das Glycid *zuerst* an dieser Gruppe angegriffen werden, wonach der gebildete Glycidester ein Molekül Säurechlorid addierte. Es ist indessen anzunehmen, dass eine Veresterung des Glycidhydroxyls keine wesentliche Veränderung der Proportionen zwischen den schliesslich gebildeten α - und β -Chlorhydrinestern verursachen wird. Substituiert wird ja der Hydroxylwasserstoff, welcher in β -Stellung zum Glycidring steht. Es ist mit andren Worten meiner Auffassung nach für die Stellung des Chloratoms im Molekül von keinem grösseren Belang, dass bei der obengenannten Reaktion der wahre Mechanismus unbekannt ist und dass als Reaktionsprodukte bisweilen Mono-, bisweilen Diester der Glycerinmonochlorhydrine entstehen.

Rider⁹ hat Acetylchlorid, bzw. *p*-Nitrobenzoylchlorid an Glyceringlycid addiert und dabei durch Darstellung der krystallisierten Phenylurethanderivate nachweisen können, dass die beiden möglichen Isomeren auch gebildet werden. Quantitative Proportionen werden nicht angegeben. Er meint, dass eine Alkoholyse zu Chlorhydrin und nachfolgende Reinigung desselben Verluste durch Destillation mit sich bringen würde, welche die quantitativen Resultate einer kinetischen Analyse illusorisch machen sollten. Indessen verschieben sich durch eine Destillation ohne Dephlegmator die Proportionen zwischen den Isomeren nicht wesentlich und ein Versuch, durch kinetische Analyse den Verlauf der in Frage kommenden Addition aufzuklären, schien daher nicht aussichtslos.

Reaktion mit Acetylchlorid. Die Synthese wurde auf zwei Weisen ausgeführt. Zuerst stellten wir Monochlorhydrindiacetat dar nach der Beschreibung Riders. Das Acetylchlorid wurde unter Rückfluss *zum Sieden* erhitzt und dann unter Nachlassen der Erwärmung das Glycid tropfenweise hineingelassen. Alkoholyse mit HCl-Metanol. Die Ausbeuten waren die von Rider angegebenen; das resultierende Chlorhydringemisch war analysenrein (Cl: ber. 32,09; gef. 32,18 %) Bei der zweiten Synthese wurden 27 g Acetylchlorid in 80 ml absol. Äther zu 26 g Glycid in 80 ml *bei Zimmertemperatur* unter Rührung tropfenweise zugesetzt; Zeit etwa 1 Std. Nach weiteren 2 Stunden wurde der Äther abdestilliert. Die Reaktionskomponenten lagen in äquimolekularen Mengen vor. Es wurde nach Beendigung der Reaktion nachgewiesen, dass *keine Chloridionen gebildet worden waren*: diese Synthese stellt somit *eine reine Addition* dar. Das Produkt — das Monochlorhydrinmonoacetat (Ausbeute 67 %) — siedete (15 mm) bei 120—122°. Die Analyse zeigte, dass die Substanz bei Hydrolyse mit Alkali 2 Äquivalente Alkali verbrauchte und gleichzeitig 1 Äquivalent Chloridion produzierte.

Alkoholyse ergab Monochlorhydrin in einer Ausbeute von 80 %.

Analyse: Cl gef. 31,8 %.

Reaktion mit Benzoylchlorid. Da es gewisse Schwierigkeiten bot, das Monochlorhydrindibenzoat darzustellen, wurden äquimolekulare Mengen von Benzoylchlorid und Glycid zur Reaktion gebracht (4 Std. auf dem Wasserbade). Bei nachfolgender Destillation (etwa $\frac{1}{2}$ mm) wurde eine Fraktion zwischen 125—165° genommen, eine andere zwischen 165—205° (je etwa $\frac{1}{4}$ der Gesamtmenge); jene war ziemlich reines Monobenzoat (Cl: ber. 16,83 %, gef. 17,00; 17,05 %), diese Dibenzoat (Cl: ber. 11,13; gef. 11,06; 11,05 %). Das Monobenzoat wurde mit Methanol alkoholysiert, wobei vor der abschließenden Destillation mit Bleikarbonat geschüttelt wurde. Ausbeute an Methylbenzoat quantitativ, an Monochlorhydrin nur 66 %, wahrscheinlich wegen Destillationsverlusten bei der kleinen Substanzmenge. Analyse des Chlorhydrins: Cl: ber. 32,09, gef. 32,15. Versuche, Benzoylchlorid an Glycerylglycid in Ätherlösung zu addieren, fielen negativ aus: nach 15 stündigem Kochen unter Rückfluss war noch keine Reaktion bemerkbar.

Bei den *kinetischen Analysen* der entstehenden Chlorhydringemische wurden die Bedingungen und Rechenmethoden innegehalten, die früher angegeben sind (siehe oben). Die Zersetzungsgeschwindigkeiten wurden mit Baryt bei 25° bestimmt. Die Prozentgehalte der beiden Isomeren können entweder durch eine empirisch-mathematische Rechenmethode¹⁰ oder durch graphische Interpolation¹¹, welche unten mit Prozent, (P_r), bzw. Prozent_g, (P_{g_r}) bezeichnet sind, festgestellt werden.

Kinetische Doppelanalyse der Monochlorhydringemische.

- 1) Aus dem *Diacetat*: $P_r = 22,1$ und $25,0$ %; Mittel = $23 \frac{1}{2}$ % β -Monochlorhydrin

$K_{gr} = 23 \frac{1}{2}$ und $23 \frac{1}{2}$ %; Mittel = $23 \frac{1}{2}$ % β -Monochlorhydrin.

- 2) Aus dem *Monoacetat*: 2 kinetische Serien ergaben übereinstimmend $P_{gr} = 16-17$ %.

Der Unterschied ist bedeutend und weit ausserhalb der Versuchsfehler. Über die Ursachen dieses sehr interessanten Unterschiedes lässt sich vorläufig keine Aussage machen: die Bedingungen der beiden Synthesen sind jedoch ziemlich verschieden: das Diacetat war z.B. bei etwa 50° ohne Lösungsmittel, das Monoacetat bei etwa 20° in Ätherlösung hergestellt worden. Eine Erhöhung der Temperatur wirkt erhöhend auf den Gehalt von β -Chlorverbindung, aber wahrscheinlich viel weniger, als es hier der Fall ist.

- 3) Aus dem *Monobenzoat*:

$k_r = 17,3$ und $15,7$ %; Mittel = $16,5$ %

$k_{gr} = 16$ » 16 %; Mittel = 16 %

Das Diacetat und Monobenzoat sind unter gleichartigen Bedingungen, das letztere doch bei einer höheren Temperatur dargestellt. Der Temperaturunterschied würde indessen wahrscheinlich (siehe oben) eine Veränderung der Prozentgehalte in entgegengesetzter Richtung bewirken. In Betracht der geringen Anzahl der Versuche und des neuen Gebietes scheint es indessen nicht angemessen über die Ursachen der ein wenig unerwarteten Resultate jetzt zu spekulieren.

Zum Vergleich soll hier daran erinnert werden, dass bei Addition von Chlorwasserstoff (bzw. Bromwasserstoff⁵⁾ an Glycerynglycid der Prozentgehalt an β -Verbindung 10 % (bzw. 7 %¹²⁾ ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Addition von Chlorwasserstoff an Epichlorhydrin enthält das Produkt, sehr wahrscheinlich auch bei Reaktion bei niedriger Temperatur, ein wenig α - β -Glycerindichlorhydrin. Wir fanden von dieser Verbindung bei -10° etwa $0,3$ %, bei 100° etwa 4 %.

Die Regel von Michael über das Verhältnis zwischen Additions- und Abspaltungsgeschwindigkeiten gilt gut bei -10° : ber. $0,4$ % α - β -Verbindung, gef. $0,3$ %. Inwieweit diese Regel auch bei 100° gültig ist, konnte nicht entschieden werden.

Bei Addition von Acetylchlorid an Glyceringlycid wurde gefunden: ohne Lösungsmittel (bei etwa 50°) 23 % β -Monochlorhydrin (als Diacetat), in Ätherlösung (bei Zimmertemperatur) 16—17 % β -Monochlorhydrin (als Monoacetat). Diese letzte Reaktion stellt somit eine reine *Addition* von Acetylchlorid dar.

Benzoylchlorid reagiert mit Glyceringlycid (äquiv. Mengen Wasserbad) unter Bildung von einem Gemisch von Chlormono- und Chlordibenzoaten. Das Monobenzoat enthält zu 16 % das Chloratom in β -Stellung.

Alle Prozentgehalte wurden durch kinetische Analyse ermittelt.

LITERATUR

1. Smith, L. *Z. physik. Chem.* **94** (1920) 691.
2. Reboul, M. *Ann. chim. phys.* **60** (1860) 5.
Hübner, H. und Müller, K. *Ann.* **159** (1871) 176.
3. Smith, L. *Z. physik. Chem.* **92** (1918) 137, **95** (1920) 66.
4. Smith, L. *Ibid.* **92** (1918) 736.
5. Laudon, J. *Diss.* Lund (1937) 13—17.
6. Bergkvist, T. *Svensk Kem. Tid.* **59** (1947) 194.
7. *J. Chem. Soc.* **105** (1914) 1258.
8. Smith, L. *Z. physik. Chem.* **102** (1922) 359.
9. Rider, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 773.
10. Smith, L. *Z. physik. Chem.* **95** (1920) 66.
11. Smith, L. *Ibid.* **94** (1920) 721.
12. Smith, L., und Skyle, S. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 39.

Eingegangen am 6. September 1950.