

Die Bildungsweise der Chlorhydrine. X. Ein quantitativer Vergleich zwischen Addition von HOCl an Doppelbindungen und von HCl an Äthylenoxyde

LENNART SMITH und STURE SKYLE

Organische Abteilung, Chemisches Institut
der Universität Lund, Schweden

Vor einiger Zeit haben Smith und Skyle¹ in dieser Zeitschrift einige Angaben veröffentlicht über die Mengenverhältnisse der isomeren Chlorhydrine, die bei Addition von unterchloriger Säure an Äthylen-derivate und von Chlorwasserstoff an Oxydoverbindungen gebildet werden. Das Zahlenmaterial war, insbesondere in Bezug

auf die erstgenannte Reaktion, indessen ziemlich knapp, teilweise auch nicht so genau und ist seitdem von Skyle durch neue Untersuchungen erweitert worden. Diese bestätigen völlig die in der vorigen Mitteilung gezogenen Schlüsse (Seite 43) und erlauben auch eine Erweiterung derselben. Wir haben es deshalb für angemessen erachtet, eine neue, vollständigere Vergleichstabelle vorzulegen. Die gefundene Gesetzmässigkeit bei den erwähnten Reaktionen ist unseres Wissens vollkommen neu.

In der Tabelle bezieht sich die Bezeichnung *a* auf die Stellung des *zutretenden Choratoms*. Die Angabe, dass der Anteil der *α*-Verbindung am Isomerengemisch 1,0 beträgt, soll nur andeuten, dass die *β*-Verbindung in den betreffenden Gemischen nicht oder kaum nachgewiesen werden konnte.

A Addition von HOCl	B Addition von HCl	Anteil der <i>α</i> -Halogenverbindung am Isomerengemisch (abgerundet)	
		A	B
I. $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	$\begin{array}{l} \text{ClCH}_2 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \\ \downarrow \\ \text{ClCH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{ClCH}_2 \cdot \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$	0,35 1,0
II. $\text{HOCH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	$\begin{array}{l} \text{HOCH}_2 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \\ \downarrow \\ \text{HOCH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2 \cdot \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$	0,75 0,9
III. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \\ \downarrow \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$	0,85 * 0,8 **
IV. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \\ \downarrow \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$	0,95 * 0,75
V. $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} : \text{CH}_2$	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C(OH)} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \\ \downarrow \\ (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} - \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$	1,0 * 0,45
Bei den Bromhydrinen ergaben die Reaktionen I » » » » » II		0,2 0,65	1,0 0,9

* Neue Bestimmung von S. Skyle.

** Privatmitteilung von Göran Forsberg.

Die regelmässige Veränderung der relativen Ausbeuten an α - und β -Verbindung ist hier noch ausgeprägter als in der Tabelle der vorigen Mitteilung und findet, wie schon dort hervorgehoben wurde, grösstenteils ihre Erklärung in den verschiedenen elektrischen Ladungen der Chloratome in HOCl und HCl. Die Reaktionen V bieten hier als Extremfall ein Gegenstück zu den Reaktionen I. Besonders für den Reaktionstypus V können aber wahrscheinlich auch sterische Einflüsse eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen.

- Smith, L., und Skyle, S. *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 39.

Eingegangen am 23. November 1951.

Influence of Nitrate Concentration upon Chlorate Toxicity in Microorganisms

G. FÄHRÆUS

Institute of Microbiology, Royal Agricultural College, Uppsala, Sweden

Following the discovery that sodium chlorate is effective as a weed eradicant under certain conditions, soil microbiologists became interested in the action of this substance on microorganisms. One of the most important contributions in this field is that of Stapp and Bucksteeg¹, who found that fungi and bacteria are as a rule very resistant to chlorate. A few exceptions have been demonstrated by earlier investigators, for instance the nitrifying bacteria, which are sensitive to chlorate.

It has also been shown that nitrate reduces the toxic effect of chlorate on higher plants, and Hurd-Karrer² suggested that chlorate specifically interferes with the reduction of nitrate in plants. A theory for the mechanism of chlorate action was developed and experimentally supported by Åberg³.

In the experiments of Stapp and Bucksteeg cited above no special attention was

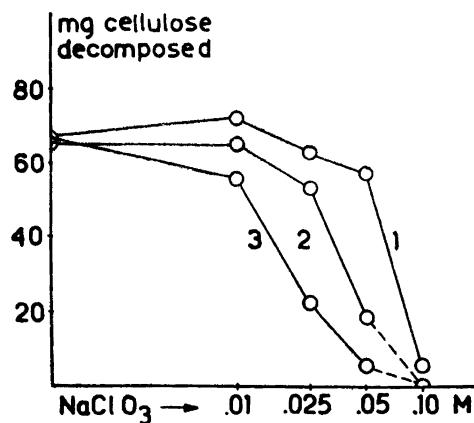


Fig. 1. Decomposition of cellulose by *Cytophaga* in the presence of varying amounts of sodium nitrate and sodium chlorate. 7 days. Each point represents the mean of 4 replicate samples.

- 0.02 M NaNO₃,
- 0.01 M NaNO₃,
- 0.005 M NaNO₃.

given to the nitrogen source, since the importance of this was not clearly established at that time. On the basis of the hypothesis of chlorate action one should not, however, expect chlorate to be toxic to ordinary microorganisms, unless the nitrogen assimilated is offered in the form of nitrate. Further, the effect of chlorate should be more pronounced at low nitrate concentrations, because higher concentrations would prevent the nitrate-reducing enzyme, by competition, from combining with the chlorate.

However, in the recent work of Goksöyr⁴ *Aspergillus oryzae* was shown to be strongly inhibited by chlorate in the presence of KNO₃, irrespective of the nitrate concentration. The molar ratio nitrate/chlorate was, in one case, as large as 100:1. In the presence of ammonium salt no inhibition occurred.

The present author studied cellulose-decomposing bacteria (also included in the work of Stapp and Bucksteeg¹). Quantitative experiments were carried out with a *Cytophaga* strain, "W" 5, p. 226. The decom-