ACTA CHEMICA SCANDINAVICA 1 (1947) 577—780

Die Bildungsweise der Chlorhydrine

VII. Darstellung von β-Propylenchlorhydrin durch Addition von Chlorwasserstoff an Propylenoxyd

GÖRAN FORSBERG und LENNART SMITH[1]

Organische Abteilung, Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

Der Verlauf der Addition von Chlorwasserstoff an Propylenoxyd ist von verschiedenen Forschern untersucht worden. Markownikoff[2] und Nef[3] meinten, es werde ausschliesslich α-Chlorhydrin ($CH_3CH(OH)CH_2Cl$) gebildet, Michael[4] war dagegen der Auffassung, dass im Reaktionsprodukte auch die β-Verbindung ($CH_3CHClCH_2OH$) anwesend sein könnte, eine Annahme, die ihm nicht möglich war zu bestätigen.

Der eine von uns (Sm.) zeigte vor vielen Jahren[5] durch Bestimmung der alkalischen Zersetzungsgeschwindigkeit des Additionsproduktes, dass bei der Addition beide Isomeren gebildet werden. Auf Grund einer approximativen kinetischen Analyse werden bei seinen Additionsversuchen (gasförmiger Chlorwasserstoff und stark gekühltes Propylenoxyd) die entstehende α-Verbindung auf 90 %, die β-Verbindung auf 10 % geschätzt*). Versuche, die beiden Isomeren von einander durch Destillation in einer Kolonne nach Linnemann zu trennen, scheiterten. Im Zusammenhang mit neuen Versuchen, die von Forsberg unternommen worden sind, besonders die Addition von Chlorwasserstoff an Alkylenoxyde quantitativ zu untersuchen, fanden wir es wünschenswert, mit verbesserten Hilfsmitteln diese Fraktionierungsversuche zu wiederholen.

Forsberg hat gezeigt, dass bei der Reaktion zwischen Propylenoxyd und Chlorwasserstoff eine Erhöhung der Reaktionstemperatur eine Vermehrung des Gehaltes an β-Verbindung zu Folge hat. Dasselbe ist bei der analogen

* Die tatsächlich gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten[5] gaben einen höheren Gehalt an dem β-Isomeren (etwa 20 %); die geschätzte Zersetzungsgeschwindigkeit dieser wurde doch als wenig zuverlässig (und zwar zu hoch) angesehen.

Addition an Glyceringlycid der Fall[6]. Die Addition wurde daher bei etwa 80° durchgeführt, bei welcher Temperatur etwa 25 % β-Verbindung entsteht. Das erhaltene Additionsprodukt wurde zuerst in einem Aufsatz mit innerer Kühlung[7] (Höhe etwa 120 cm) bei etwa 60 mm fraktioniert. Die zuerst übergehenden α-chlorhydrinreichen Anteile (etwa 75 % der Gesamtmenge) wurden mit Alkali in Propylenoxyd umgewandelt, zu diesem Chlorwasserstoff wie oben addiert, das Additionsprodukt von neuem fraktioniert u. s. w. Wiederholte kinetische Bestimmungen gaben uns Auskunft über die Veränderungen in der Zusammensetzung des Isomerengemisches durch die Fraktionierungen.

Aus einer Reihe solcher Versuche erhielten wir zuletzt etwa 250 g Gemisch mit etwa 45 % β-Verbindung. Dieses Gemisch wurde dann — zweckmässig in kleinen Mengen — einer langsamen Destillation in einer Podbielniakkolonne unterworfen[8]; Druck etwa 50 mm, Verhältniss Rückfluss: Destillat etwa; 8 : 1. Es wurden 4 Fraktionen aufgefangen: zwischen der ersten und der letzten war der Siedepunktsunterschied (bei 52 mm) 4°; Siedepunkte 58°, bzw. 62°. Die höchste Fraktion wurde in Bezug auf ihre alkalische Zersetzungsgeschwindigkeit untersucht, dann nochmals in derselben Kolonne destilliert, wodurch eine sehr kleine, aber doch sicher nachweisbare »Verbesserung« der Geschwindigkeitskonstante erzielt wurde. Die Untersuchung dieses Produktes ergab:

$n_D^{20} = 1{,}4390$; $d_4^{20} = 1{,}1092$; $MR_D = 22{,}42$ (ber. 22,48)

C_3H_7OCl (94,54) Ber. Cl 37,51

Gef. » 37,65, 37,63 (durch alkalische Hydrolyse)

Die alkalische Hydrolyse bei 20,00° wird in Tab. 1 wiedergegeben. In dieser bedeuten: a = Chlorhydrinkonz.; b = Barytkonz. in Äqviv.; t = Min.; x = zersetzte Menge (in Äqviv.); k = bimol. Geschw.-koeff.; % = zersetzte Menge.

Tabelle 1. Alkalische Hydrolysegeschwindigkeit des β-Propylenchlorhydrins (bei 20,00°).

	$a = 0{,}01712$		$b = 0{,}00971$
t	x	k	%
6,00	0,00219	2,68	22,6
13,00	393	2,68	40,5
21,00	523	2,62	53,8
30,00	627	2,62	64,6
65,00	832	2,65	85,7
		M = 2,65	

Der Geschwindigkeitskoeffizient ist ohne jeden Gang. Es muss eine reine Verbindung vorliegen.

Der flüchtigste Anteil des erhaltenen Additionsproduktes hatte eine Konstante, die sehr nahe (Abweichung etwa 1 %) mit derjenigen übereinstimmte, die durch Zersetzung von aus Allylchlorid durch Wasseraddition dargestelltem Chlorhydrin (reine α-Verbindung) erhalten worden war. Die alkalische Hydrolyse dieses Präparates ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Seine physikalischen Eigenschaften waren:

$$n_D^{20} = 1{,}4387;\ d_4^{20} = 1{,}1120;\ MR_D = 22{,}35 \text{ (ber. } 22{,}48)$$

C_3H_7OCl Ber. Cl 37,51
Gef. » 37,52, 37,41 (durch alkalische Hydrolyse)

Tabelle 2. Alkalische Hydrolysegeschwindigkeit des α-Propylenchlorhydrins (bei 20,00°).

$a = 0{,}01527$		$b = 0{,}01021$	
t	x	k	%
2,00	0,00201	7,76	19,9
3,00	281	7,90	27,9
5,00	402	7,78	39,8
7,00	498	7,86	49,4
11,00	634	7,94	62,9
15,00	720	7,85	72,0
22,00	819	7,89	81,2

Die kinetische Analyse zeigt auch hier ein vollkommen isomerenfreies Produkt. Dass die Addition von Wasser an Allylchlorid eindeutig verläuft, hatte auch Smith *(l. c.)* gezeigt; seine Geschwindigkeitskoeffizienten zeigten indessen einen kleinen von Versuchsfehlern herrührenden Gang.

Es ist durch die oben angeführte Versuche somit von neuem bewiesen worden, dass durch Addition von Chlorwasserstoff an Propylenoxyd sowohl α- wie β-Propylenchlorhydrin gebildet werden. Die Mengenverhältnisse dieser Isomeren ändern sich u. a. mit der Temperatur, bei welcher die Addition vorgenommen wird, worüber Forsberg bald Bericht erstatten wird.

Schliesslich ist zu erwähnen, dass Forsberg die Synthese der β-Verbindung in anderer Weise durchgeführt hat. Das von ihm erhaltene β-Chlorhydrin war in jeder Hinsicht mit dem hier beschriebenen identisch.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Mischung von α-Propylenchlorhydrin ($CH_3CH(OH)CH_2Cl$) und β-Propylenchlorhydrin ($CH_3CHClCH_2OH$) wurde durch Addition von Chlorwasserstoff an Propylenoxyd dargestellt. In dieser in Bezug auf β-Chlorhydrin etwa

10-prozentigen Mischung wurde durch eine Kombination von Alkalibehandlung und Destillation den Gehalt an β-Chlorhydrin auf etwa 45 % gebracht. Aus dieser Mischung wurde β-Propylenchlorhydrin durch fraktionierte Destillation rein dargestellt.

Durch Bestimmung der alkalischen Hydrolysegeschwindigkeit des erhaltenen Produktes wurde gezeigt, dass dasselbe in reiner Form ohne Einmischung von α-Verbindung erhalten worden war.

LITERATUR

1. Nilsson, H., und Smith, L. *Z. physik. Chem.* **166 A** (1933) 136.
2. Markownikoff, W. *Compt. rend.* **81** (1875) 799.
3. Nef, J. U. *Ann.* **335** (1904) 205.
4. Michael, A. *Ber.* **39** (1906) 2785.
5. Smith, L. *Z. physik. Chem.* **93** (1918) 72.
6. Smith, L. *Z. physik. Chem.* **94** (1920) 691.
7. Smith, L. »Några destillationsuppsatser i laboratoriumspraxis». *Lunds Univ. Årsskrift N. F.* Avd. 2. **32** (1936) nr 5.
8. Skärblom, K. I., und Linder, A. *Tekn. Tidskr.* **67** (1937) 12.

Eingegangen am 29. Juli 1947.