

100 Molekeln nur noch etwa  $2\frac{1}{2}$ , nicht dissociirte Molekeln  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  vorhanden.

Unter den obigen drei Fällen ist jedoch der erste aus dem Grunde sehr unwahrscheinlich, weil man kaum annehmen kann, daß der Dissociationsvorgang innerhalb der engen Temperaturgrenzen von einem Grad begonnen und auch nahezu sein Ende erreicht haben sollte.

Gegen die Möglichkeit der zweiten Annahme lassen sich allerdings positive Argumente nicht vorbringen; doch hat unzweifelhaft die dritte die gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich, daß nämlich die Substanz, gleich anderen Dämpfen in der Nähe des Siedepunktes, nur unvollkommen den Gaszustand angenommen habe, in welchem Falle die Avogadro'sche Regel, streng genommen, nicht angewendet werden kann.

Auf keinen Fall läfst sich aus der gefundenen Dampfdichte ein Grund ableiten, welcher die Annahme rechtfertigen würde, daß Molekeln von der Zusammensetzung  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  existiren.

## II. Ueber die Einwirkung der Unterchlorsäure auf Hexylen;

von Julius Domac.

Das Hexylen, welches zu der folgenden Untersuchung dienen sollte, war nach der von mir (Wiener Monatshefte für Chemie 2, 310) beschriebenen Methode aus Mannit dargestellt worden.

Leitet man das aus einem Gemische von 2 Th. chlor-saurem Kalium, 1 Th. Oxalsäure und verdünnter Schwefel-säure (1 Th.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 2 Th.  $\text{H}_2\text{O}$ ) entwickelte Gemenge von Unterchlorsäure und Kohlensäure durch Hexylen, so färbt

sich letzteres unter Absorption der Unterchlorsäure und starker Wärmeentwicklung dunkel orange; die Färbung verschwindet jedoch wieder, wenn man es dem directen Sonnenlicht aussetzt.

Da selbst bei sorgfältigem Abkühlen mit Eiswasser häufig Explosionen erfolgten, wenn das Gasleitungsrohr unter der Oberfläche der in Mengen von circa 15 g in einem Glasrohre enthaltenen Flüssigkeit mündete und außerdem Verlust an Hexylen dadurch veranlaßt wurde, daß der Gasstrom beträchtliche Mengen der Substanz mit sich fortführte, so wurde das Verfahren zum Zwecke der Untersuchung der bei der Einwirkung entstehenden Producte in nachstehender Weise abgeändert.

In vier hohe Flaschen von geringem Durchmesser, beschickt mit je 50 g reinen Hexylens, wurde das in der beschriebenen Weise dargestellte Gasmengenge so eingeleitet, daß das Ausströmungsrohr einige Centimeter über der Oberfläche des am Boden der Flaschen befindlichen Hexylens endigte.

Nachdem sich so das Hexylen unter tiefer Orangefärbung mit Unterchlorsäure gesättigt hatte, wurden die Flaschen dem Sonnenlichte ausgesetzt, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Die Entfärbung ging unter der Einwirkung des Lichtes anfangs sehr rasch, später jedoch nach wiederholtem Einleiten von Unterchlorsäure immer langsamer vor sich. Das Einleiten von Unterchlorsäure und das nachherige Entfärben des Hexylens wurde so lange fortgesetzt, bis selbst nach tagelanger Einwirkung des Lichtes die Flüssigkeit die Farbe nicht mehr änderte, woraus man schliessen mußte, daß die Einwirkung der Unterchlorsäure vollendet sei.

Der Inhalt aller vier Flaschen wurde nun vereinigt und mit Wasser so oft ausgeschüttelt, bis dasselbe keine saure Reaction mehr zeigte. Dabei blieb ein schweres farbloses Oel von eigenthümlichem Geruche unge löst zurück.

A. *Untersuchung der wässrigen Lösung.*

Da hier, analog der Bildung von Monochloressigsäure aus Unterchlorsäure und Aethylen\*), eine Monochlorcapronsäure oder durch Einwirkung von Wasser auf letztere eine Oxy-säure entstanden und als krystallisirbare Substanz in wässriger Lösung gegangen sein konnte, so wurde ein kleiner Theil der sauren Lösung über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Eine krystallisirbare Säure konnte jedoch in dieser Weise nicht erhalten werden, deshalb wurde die gesammte wässrige Lösung der Säuren mit kohlensaurem Baryt abgessätigt, erwärmt und vom überschüssigen kohlen-sauren Baryt abfiltrirt. Aus dem Filtrate krystallisirten wohl nach dem Einengen desselben neben chloresurem Baryt organische Salze heraus, doch konnten dieselben weder durch partielle Lösung, noch durch fractionirte Krystallisation von dem Baryumchlorat getrennt werden; auch war schon die Mutterlauge von der ersten Krystallisation von syrupartiger Consistenz.

Es wurde daher die Lösung des Gemenges der Barytsalze mit Schwefelsäure versetzt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und hierauf mit Aether einigemal ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung der freien Säuren (a) wurde abgehoben und der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Da jedoch auch nach öfterem Ausschütteln mit Aether noch immer etwas Säure vom Aether aufgenommen wurde, so wurde die wässrige Lösung abdestillirt, das sauer reagirende schwefelsäurefreie Destillat (b) mit Silberoxyd in der Wärme abgessätigt und in Fractionen krystallisiren gelassen. Vor dem Sättigen mit Silberoxyd wurde jedoch eine kleine Partie des Destillats mit reinem kohlen-saurem Natron neutralisirt, hierauf zur Trockne gebracht, gegläht und die Lösung des Rückstandes

---

\*) Diese Annalen 206, 78.

auf Chlor geprüft. Chlor konnte nicht nachgewiesen werden; ein Beweis, dafs in dieser wässrigen Lösung nach dem Ausschütteln mit Aether eine chlorhaltige Säure nicht enthalten war.

Die Analysen der Silbersalze ergaben nachstehendes Resultat :

b) Silbersalze aus der wässrigen Lösung.

Fraction	Analysirte Menge des Salzes in Grammen	Menge des gefundenen metall. Silbers	Silbergehalt in Procenten
1.	0,8465	0,2175	62,77
2.	0,3945	0,2485	62,99
3	0,269	0,170	63,19
4.	0,177	0,1135	64,12

Essigsäures Silber enthält 64,67 pC. Silber; es scheint also zur Genüge bewiesen, dafs in dieser wässrigen Lösung hauptsächlich Essigsäure, ausserdem kleine Mengen von Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt zurückgehalten waren. Auch der Geruch bestätigte die Anwesenheit der Essigsäure.

Da die Menge der durch Ausschütteln mit Aether gewonnenen Säuren zu gering war, als dafs man deren Trennung auf eine andere Weise hätte versuchen können, so wurden dieselben mit Wasserdampf überdestillirt und in der oben angegebenen Weise mit Silberoxyd behandelt, nachdem man sie wie vorhin auf chlorhaltige Säuren mit negativem Erfolge geprüft hatte (siehe Tabelle S. 128).

Der Silbergehalt des Salzes aus der wässrigen Lösung (b) mit 64,12 pC., der sich an den Silbergehalt der V. Fraction des Salzes der in die ätherische Lösung (a) übergegangenen Säure mit 63,05 anschliesst, ferner der Silbergehalt des Salzes der vereinigten und öfters umkrystallisirten I. und II. Fraction

## a) Silbersalze aus der ätherischen Lösung.

Fraction	Menge des analys. Salzes in Grammen	Menge des gefundenen metall. Silbers	Silbergehalt in Procenten
V.	0,265	0,1671	63,06
IV.	0,312	0,191	61,21
III.	0,396	0,239	60,35
II.	0,424	0,248	58,96
I.	0,386	0,2215	57,38
I. und II. Fract. umkrystall. geben als I. Fract.	0,2455	0,136	55,39

dieser Säure mit 55,39 pC. liefert den Beweis, daß durch die Einwirkung von Unterchlorsäure auf Hexylen als Oxydationsproducte, Essigsäure und Buttersäure entstanden sind, da sich für erstere ein Silbergehalt von 64,67, für letztere aber von 55,36 pC. berechnet.

Dieses Resultat bestätigt die Angaben von O. Hecht\*), welcher dieselben Säuren bei der Oxydation des Hexylens mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhielt, während nach den älteren Angaben von Chapman und Thorpe\*\*) dabei außer Kohlensäure nur Essig- und Propionsäure entstehen sollen.

## B. Untersuchung des öligen Körpers.

Der bei der Einwirkung von Unterchlorsäure auf Hexylen aus Mannit neben den oben nachgewiesenen Säuren entstehende ölige Körper ist seiner Menge nach das Hauptproduct dieser Reaction. Es entstanden von diesem Körper circa 200 g, also eben so viel als Hexylen angewendet wurde. Er ist schwerer als Wasser und hat einen eigenthümlichen scharfen durchdringenden Geruch.

\*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft **11**, 1152 u. 1420.

\*\*) Diese Annalen **11**, 182.

Nachdem dieses Oel vom darüberstehenden Wasser mittelst des Scheidetrichters getrennt war, wurde es zur vollständigen Entwässerung über Chlorcalcium tagelang unter öfterem Umschwenken stehen gelassen. Eine kleine Menge hiervon, der Destillation unterworfen, zersetzte sich dabei vollständig, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung eines schwarzen harzigen Körpers, während das Thermometer rapid bis 170° C. und darüber stieg. Neben Wasser ging nur wenig eines gelb gefärbten Oels über.

Das Oel wurde nun der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raum bei einem Druck von 141 mm unterworfen. Die erste Fraction (zwischen 87 und 92° C.) reichte ihrer geringen Menge wegen nur zu einer Chlorbestimmung aus. Die zweite (92 bis 97° C.) und dritte (97 bis 102° C.) umfasste die Hauptmenge des Destillats. Alle drei waren schwach gelblich gefärbt. Das bei weiter steigender Temperatur nur noch in geringer Menge erhaltene braun gefärbte Destillat enthielt Zersetzungsproducte und konnte weiter nicht berücksichtigt werden.

Hier folgen die Resultate aus den Analysen der drei ersten Fractionen.

Fraction	Temperatur °C.	Druck in mm	Menge der analysirten Substanz	Menge der gefundenen CO <sub>2</sub>	Menge des gefundenen H <sub>2</sub> O	Kohlenstoffgehalt in Procenten	Wasserstoffgehalt in Procenten
1	87-92	141	—	—	—	—	—
2	92-97	141	0,847	0,6555	0,248	51,49	7,92
3	97-102	141	0,834	0,6311	0,230	51,82	7,68

Fraction	Temperatur °C.	Druck in mm	Menge der analysirten Substanz	Menge des gefundenen Chlorsilbers	Chlorgehalt in Procenten
1	87-92	141	0,5095	0,6135	29,77
2	92-97	141	0,2906	0,3495	29,76
3	97-102	141	0,246	0,3046	30,75

Diesen Zahlen entspricht das Atomverhältniss : C<sub>6</sub>H<sub>11,07</sub>Cl<sub>1,17</sub>O<sub>0,95</sub> für die zweite Fraction, C<sub>6</sub>H<sub>10,67</sub>Cl<sub>1,21</sub>O<sub>0,88</sub> für die dritte Fraction, also annähernd C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ClO.

Da nach meinen Versuchen \*) durch Einwirkung von Hexylen auf ClHO Hexylenchlorhydrin  $C_6H_{13}ClO$  entsteht, so läge die Vermuthung nahe, man habe es hier mit einem Gemische dieses Körpers mit einer an Chlor reicheren Verbindung zu thun. Aber weder eine Verbindung  $C_6H_{12}Cl_2O$ , noch  $C_6H_{10}Cl_2O$ , noch  $C_6H_{12}Cl_2$  giebt mit  $C_6H_{13}ClO$  ein Gemisch von der Zusammensetzung einer der analysirten Fractionen.

Nimmt man jedoch an, die Hauptmenge unserer Substanz sei eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_6H_{11}ClO$ , so wären folgende Mischungen möglich :

	I.		II.	
	80 Th.	20 Th.	96 Th.	4 Th.
	$C_6H_{11}ClO$	$C_6H_{10}Cl_2O$	$C_6H_{11}ClO$	HCl
C	42,82	+ 8,44 =	51,39	+ 0,00 =
H	6,54	+ 1,18 =	7,85	+ 0,11 =
Cl	21,11	+ 8,40 =	25,93	+ 3,89 =
O	9,52	+ 1,89 =	10,83	+ 0,00 =
		51,26		51,39
		7,72		7,96
		29,51		29,82
		11,41		10,83.

Genau die Zusammensetzung des Gemisches II hätte auch ein Gemenge von 81,3 Theilen  $C_6H_{11}ClO$  und von 18,7 Theilen  $C_6H_{12}Cl_2O$ .

Sowohl die Ketone  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot CH_3$  und  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO \cdot CH_3$ , als das Chlorhydrin  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CHO \cdot CH_3$  würden durch Wasserstoff in statu nascendi in secundären Hexylalkohol  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot CH_3$  übergeführt werden können.

Selbstverständlich sind so viele Combinationen von Gemischen, welchen allen die Zusammensetzung der analysirten Substanz zukäme, möglich, daß man über die Natur der letzteren nach den vorliegenden Versuchen nicht entscheiden kann und daß zu diesem Zwecke jedenfalls eine größere Menge der Substanz in Untersuchung gezogen werden müßte, als mir zur Verfügung stand.

Die zweite und dritte Fraction, zusammen nahezu 45 g, wurden vereinigt, in Essigsäure von 50 pC. gelöst, mit Eisen-

\*) Wiener Monatshefte für Chemie 2, 309.

feile vermischt und eine Reihe von Tagen in einer lose verschlossenen Flasche stehen gelassen. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde die essigsäure Lösung des Körpers abdestillirt und mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Hierbei schied sich schon die größte Menge des Reductionsproducts als oben aufschwimmende Schicht aus, welche von der wässrigen Lösung getrennt wurde. Bei der nachherigen Destillation der wässrigen Lösung wurde noch eine ganz geringe Menge desselben Körpers gewonnen und mit der Hauptmenge vereinigt. Dieser Körper wurde jetzt mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali längere Zeit am Rückfluschkühler erhitzt, um das möglicherweise entstandene essigsäure Hexyl zu zerlegen, hierauf von der alkalischen Flüssigkeit abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der fractionirten Destillation wurde die größte Menge als ein bei 136 bis 138° C. siedendes angenehm riechendes Liquidum gewonnen, welches bei der Behandlung mit metallischem Natrium unter Wasserstoffentwicklung ein festes Alkoholat gab. Geruch und Siedepunkt dieses Körpers, sowie sein Verhalten gegen Natrium entsprechen genau dem von Erlenmeyer und Wanklyn \*) aus dem  $\beta$ -Hexyljodür (aus Mannit) durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd dargestellten Hexylalkohol.

Die Elementaranalyse lieferte folgendes Resultat :

0,252 g Substanz ergaben 0,6521 CO<sub>2</sub> und 0,513 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für Hexylalkohol	Gefunden
C	70,58	70,27
H	13,72	13,05.

Der nun folgende Oxydationsversuch giebt Aufschluss über die Natur dieses Alkohols.

Zwei Röhren wurden mit je 2 g dieses Hexylalkohols und mit einem Oxydationsgemisch von Kaliumdichromat und

\*) Diese Annalen **135**, 129.



Schwefelsäure beschickt und durch 24 Stunden im Luftbade auf die Temperatur von 100 bis 120° C. erhitzt. Nach dieser Zeit war die Chromsäure vollständig reducirt. Aus den geöffneten Röhren entwich ein Gas, welches man durch die Trübung von Barytwasser als Kohlensäure erkannte. Der Röhreninhalt wurde hierauf in einen Kolben gebracht und zur Gewinnung der entstandenen Säuren der Destillation unterworfen. Das schwefelsäurefreie Destillat am Rückfluschkühler mit Silberoxyd bis zur neutralen Reaction behandelt lieferte ein Gemenge von Silbersalzen, deren Trennung durch fractionirtes Krystallisiren versucht wurde.

Die Analysen der erhaltenen sechs Fractionen der Silbersalze sind in nachstehender Tabelle gegeben.

Fraction	Menge des analysirten Silbersalzes	Menge des gefundenen metallischen Silbers	Silbergehalt in Procenten
1	0,327	0,181	55,52
2	0,764	0,438	57,32
3	0,309	0,1795	58,22
4	0,3795	0,223	58,76
5	0,4635	0,286	61,70
6	0,359	0,229	63,78

Da sich nun für buttersaures Silber ein Silbergehalt von 55,36 und für essigsäures Silber der von 64,67 pC. berechnet, so geht aus den obigen Analysen der Salze unzweifelhaft hervor, daß bei der Oxydation dieses Hexylalkohols eben diese beiden Säuren entstanden sind. Die nachgewiesene Kohlensäure dürfte von einer weitergehenden Oxydation der Säuren herrühren.

Aus der vorliegenden Untersuchung ergibt sich, daß durch Einwirkung von Unterchlorsäure auf Hexylen aus Mannit ein Körper entsteht, welcher durch Wasserstoff in statu nascendi in einen secundären Hexylalkohol übergeführt wird. Ob der Körper seiner Hauptmenge nach ein Chlorhydrin oder ein Keton sei, muß vorderhand dahingestellt bleiben.

Die Bildung solcher Körper und das gleichzeitige Entstehen von Essigsäure und Buttersäure ließe sich leicht erklären, wenn man annimmt, daß das Chlor und ein Theil des Sauerstoffs der Unterchlorsäure zur Bildung von Ketonen oder Chlorhydrinen, der Rest des Sauerstoffs aber einfach zur Oxydation von Hexylen verwendet werde.