

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXV. Bandes zweites Heft.

Ueber das durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Mannit beziehungsweise auf Melampyrin (Dulcit) entstehende β Hexyljodür und einige seiner Derivate;

von *E. Erlenmeyer* und *J. A. Wanklyn*.

Der Eine von uns hatte durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das als dreiatomiger Alkohol angesehene Glycerin ein Jodür von der Zusammensetzung C_3H_7J erhalten, welches bei der Substitution des Jods durch Hydroxyl (OH) nicht den von Chancel in dem Fuselöl des Weintrebernbrandtweins aufgefundenen s. g. normalen, sondern den von Berthelot aus dem Propylen erzeugten Pseudopropylalkohol lieferte. Da ähnliche Resultate von der Reaction des Jodwasserstoffs auf höheratomige Alkohole zu erwarten waren, so setzten wir zunächst Mannit und später Melampyrin (Dulcit) der Wirkung der genannten Säure aus. Wir erhielten in beiden Fällen ein Jodür von der Zusammensetzung $C_6H_{13}J$, das wir vorläufig als β Hexyljodür bezeichnen wollen, weil es einen Alkohol ($C_6H_{14}O$) liefert, der bestimmt verschieden ist von dem Gährungshexylalkohol von Faget.

Wir haben von diesem Jodür aufser dem Alkohol noch mehrere andere Derivate dargestellt und untersucht und verschiedene vorläufige Mittheilungen darüber gemacht.

Es war nun unsere Absicht, nach Vollendung unserer Untersuchungen in einer ausführlichen Abhandlung in diesen Annalen alle gewonnenen Resultate zusammenzufassen. Durch die große Entfernung unserer Wohnorte von einander ist das gemeinschaftliche Experimentiren jedoch so bedeutend erschwert, daß unsere Untersuchung in der letzten Zeit nur sehr langsam vorangeschritten ist. Um dieselbe rascher zu Ende zu führen sind wir übereingekommen, auf die unter günstigeren Umständen nicht zu verkennenden Vortheile des gemeinschaftlichen Arbeitens zu verzichten und in Zukunft getrennt von einander zu experimentiren und die erhaltenen Resultate auch getrennt zu publiciren. Selbstverständlich werden wir auf jeden Prioritätsstreit verzichten, wenn wir beide einmal zufällig in derselben Richtung die gleichen Resultate erhalten sollten.

Da aber manche Thatsachen seit unseren letzten gemeinschaftlichen Publicationen Ergänzungen, beziehungsweise Berichtigungen erfahren haben, so halten wir es für angemessen, unsere Resultate noch einmal so zusammenzustellen, wie sie unsere jüngsten Versuche ergeben haben.

1. β Hexyljodür.

Darstellung aus Mannit. — Wenn man 24 Grm. Mannit (es ist nicht gut mehr anzuwenden, weil sonst theilweise Verkohlung stattfindet) mit 300 CC. Jodwasserstofflösung und 126° Siedepunkt in einem raschen Kohlensäurestrom *) der

*) Wir wendeten den Kohlensäurestrom nur deshalb an, weil wir gefunden hatten, daß ohne denselben die Operation länger dauert und die Ausbeute eine geringere ist. Es scheint, als wirke das

Destillation unterwirft, so erhält man im Verlauf einer Stunde ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat. Die untere fast schwarz erscheinende Schicht ist eine Lösung von Jod in dem β Hexyljodür. Nach der Behandlung desselben mit saurem schwefligsaurem Natron, Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium betrug die Menge von vier Operationen, also aus 96 Grm. Mannit, 83 Grm., während der Berechnung nach, der folgenden Gleichung entsprechend



111,8 Grm. hätten erhalten werden sollen.

Später fanden wir, dafs man eine gröfsere Menge von Mannit in einer Operation zersetzen kann, wenn man während der Destillation von Zeit zu Zeit ein Stückchen gewöhnlichen Phosphor einträgt. Das so erhaltene Product ist dann auch gleich von vornherein farblos oder schwach gelblich gefärbt, während es ohne Anwendung von Phosphor eine olivengrüne Farbe behält, die ihm nur durch die folgende Reinigungsmethode genommen werden kann.

Da das von aufgelöstem Jod befreite Rohproduct im trockenen Zustand nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann, sondern schon weit unter seinem Siedepunkt Jod und Jodwasserstoff ausgiebt, so brachten wir dasselbe in eine Retorte, die durch ein Wasserbad erhitzt war und leiteten einen Strom von Wasserdampf auf den Boden derselben.

Es ging so mit den Wasserdämpfen ein vollkommen farbloses Jodür über, das nach dem Trocknen fast vollständig ohne Zersetzung destillirt werden konnte. Es färbte sich

freie Jod bei der hohen Temperatur im Destillationsgefäfs auf das gebildete Jodür zersetzend ein, und es ist deshalb jedenfalls zweckmäfsig, dasselbe so schnell wie möglich diesem Einflufs zu entziehen.

immer erst gegen das Ende der Destillation etwas bräunlich von ausgeschiedenem Jod.

Darstellung aus Melampyrin (Dulcit).* — Das in Arbeit genommene Melampyrin war von E. Merck in Darmstadt bezogen und nach dessen Angabe in folgender Weise erhalten worden: „Das Melampyrin wurde aus dem Saft von *Melampyrum vulgatum* und *nemosum* durch Fällen mit Bleizucker, Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Lauge zur Krystallisation und Reinigung durch öfteres Umkrystallisiren dargestellt.“

Vor Allem schien es uns von Wichtigkeit zu prüfen, ob das Präparat keinen Mannit enthielt. Wir benutzten hierzu die große Verschiedenheit der Löslichkeit beider Körper in kaltem Wasser.

100 Theile Wasser von 16° lösen

von Mannit

16 Theile

von Melampyrin

3,4 Theile**).

Wir machten unter ganz gleichen Umständen eine Löslichkeitsbestimmung des Mannits und des Melampyrins, indem wir beide Körper in fein gepulvertem Zustande bei einer Temperatur von 16°,5 unter häufigem Schütteln mit einer zur Lösung der ganzen Portion unzureichenden Quantität Wasser mehrere Stunden in Berührung ließen, dann eine gewogene Menge der Lösung in einem Platintiegel auf dem Wasserbade eindampften und trockneten:

- I. In 100 Theilen Wasser von 16°,5 waren 2,94 Theile Melampyrin gelöst.
- II. In 100 Theilen Wasser von 16°,5 waren 16,07 Theile Mannit gelöst.

*) Gilmer hat bekanntlich (diese *Annalen* CXXIII, 337) nachgewiesen, daß das Melampyrin mit dem Dulcit identisch ist.

***) In der oben citirten Abhandlung von Gilmer befindet sich ein Irrthum, indem dort die Löslichkeit des Dulcits in 100 Theilen Wasser zu 32, statt zu 3,2 Theilen, und die des Melampyrins zu 34, statt zu 3,4 Theilen angegeben ist.

Hieraus ergibt sich, dafs unser Melampyrin frei von Mannit war.

Um auch vollständig sicher zu sein, dafs nicht irgend eine andere Substanz zugegen war, wurde eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ausgeführt.

0,3353 Grm. Substanz wurden mit chromsaurem Blei unter Zusatz von saurem chromsaurem Kali verbrannt :

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|-----------|-------------|-------------|
| Gefunden | 39,33 | 7,90 |
| Berechnet | 39,56 | 7,70 |

für die Formel $C_6H_{14}O_6$.

Wir erhitzen beim ersten Versuche 4 Grm. Melampyrin mit 60 CC. Jodwasserstofflösung von 126° Siedepunkt im Kohlensäurestrom. Es traten im Wesentlichen dieselben Erscheinungen wie beim Mannit ein. Das erhaltene trockene Jodür wog 2 Grm. Bei einem zweiten Versuch erhielten wir aus 20 Grm. Melampyrin nur 5,5 CC. rohes Destillat. Es hatte sich in diesem Falle sehr viel verkohlte Materie gebildet. Das ebenfalls olivengrüne Rohproduct wurde in der oben angegebenen Weise gereinigt und zeigte alle Eigenschaften von dem aus Mannit erhaltenen β Hexyljodür.

Eigenschaften des β Hexyljodürs. — Farblose, stark lichtbrechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von einem nicht sehr starken, an den des Amyljodürs erinnernden Geruch. Spec. Gewicht auf Wasser von 4° bezogen bei $0^\circ = 1,4447$, bei $50^\circ = 1,3812$; Ausdehnungscoefficient für $50^\circ = 0,0460$ (ungefähr ein Viertel desjenigen der Gase). Der Siedepunkt wurde bei 753 MM. Druck zu $167^\circ,5$ corrigirt gefunden, bei 170° war das Gefäß trocken. Gegen das Ende der Destillation fand eine geringe Zersetzung statt.

Um eine ungefähre Vorstellung von der Zersetzbarkeit des Jodürs durch Wärme zu bekommen, wurden 16,5 Grm. bei 165° im Oelbad in einem langsamen Strom von Kohlensäure erhitzt, bis noch 9,2 Grm. zurückgeblieben waren. Dieser Rückstand war von freiem Jod gefärbt zeigte ein

spec. Gewicht von 1,4639 bei 0° und einen corrigirten Siedepunkt von 167°.

Beim längeren Erhitzen des Jodürs im zugeschmolzenen Rohre auf 230° wurde etwas Jod in Freiheit gesetzt, aber kein Gas gebildet und der mit saurem schwefligsaurem Natron gereinigte Röhreninhalt schien aus fast vollständig unverändertem β Hexyljodür zu bestehen.

Das β Hexyljodür ist zwar in allen Verhältnissen mit Aether mischbar, aber von absolutem Alkohol bedarf es mehr als sein gleiches Volum zur Lösung. Ein geringer Wasserzusatz verringert das Lösungsvermögen des Alkohols schon sehr erheblich und in sehr verdünntem Alkohol ist das Jodür fast nicht mehr löslich.

2. Verhalten des β Hexyljodürs zu verschiedenen Reagentien.

Weingeistige Kalilösung. — Wenn man β Hexyljodür mit diesem Reagens nur kurze Zeit bei einer Temperatur von 100° in Berührung läßt, so wird es, wenn man eine zu seiner Lösung hinreichende Menge von Alkohol in Anwendung gebracht hat, unter Abscheidung von Jodkalium in Hexylen C_6H_{12} umgewandelt. Manchmal erhielten wir fast allen Kohlenstoff des angewendeten Jodürs in der Form von Hexylen, andere Male wurden geringere Mengen dieser Substanz gewonnen. Es scheinen demnach noch andere Producte zu entstehen, die wir bis jetzt nicht näher erforschten.

Wasser. — Ungefähr gleiche Volume Wasser und β Hexyljodür im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 190 bis 200° erhitzt lieferte eine wässrige Flüssigkeit, die mit essigsauerm Blei einen bedeutenden Niederschlag von Jodblei erzeugte. Die ölige Flüssigkeit zeigte sich aus Hexylen und unzersetztem Jodür bestehend.

Essigsäure. — Fast absoluter Eisessig löste ein Viertel seines Volums β Hexyljodür auf, diese Lösung erlitt bei

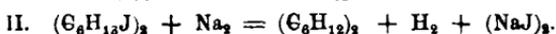
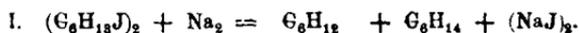
längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160° keine bemerkbare Veränderung.

Essigsäures Blei. — Die Lösung des Jodürs in Eisessig wurde mit Bleizucker versetzt und in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler gekocht. Es schied sich viel Jodblei aus, bildete sich aber kein Essigsäureäther. Das einzige bis jetzt nachgewiesene Product war Hexylen.

Quecksilber wirkte im Sonnenlichte auf β Hexyljodür im zugeschmolzenen Rohr sogleich ein, indem sich viel Jodquecksilber bildete. Das Rohr enthielt kein Gas und die vorhandene Flüssigkeit siedete bei ungefähr 70°. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Reaction nach folgender Gleichung verlief :



Natrium schien schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Jodür zu wirken, es bildete sich wenigstens um das Metall eine blaue Kruste. Im Wasserbad im zugeschmolzenen Rohr erhitzt ging die Reaction weiter und beim Oeffnen des Rohres entwich ein brennbares Gas (wahrscheinlich Wasserstoff). Das flüssige Product bestand aus unzersetztem Jodür und einem bei ungefähr 70° siedenden Theil. Da einerseits dieser letztere nur theilweise in Schwefelsäure löslich war und andererseits Wasserstoffgas (?) gebildet wurde, so schienen zwei Reactionen neben einander verlaufen zu sein, welche durch nachstehende Gleichungen versinnlicht werden können :



Oxalsäures Silber (lufttrocken) 1) ohne Zusatz. — 7,5 Grm. und bei einem zweiten Versuche 9,2 Grm. β Hexyljodür wurden im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit mit dem Silbersalz im Wasserbad erhitzt. Es bildete sich Jodsilber und die Flüssigkeit aus dem Wasserbad destillirt lieferte etwas mehr als 1 Grm. Product von dem Siedepunkt

und dem Geruch des Hexylens, das heftig auf Brom wirkte und von Schwefelsäure vollständig unter nachheriger Bildung von β Hexylalkohol gelöst wurde. Der Rückstand in dem Destillationsgefäße wurde mit Wasser gemischt auf der freien Flamme destillirt. Anfangs ging noch etwas Hexylen über, später liefs sich der Geruch des β Hexylalkohols deutlich erkennen. Es scheint sonach etwas Oxalsäureäther gebildet worden zu sein. Es muß jedoch bemerkt werden, daß die wässerige Flüssigkeit schon vor der Destillation eine stark saure Reaction zeigte und mit Chlorcalcium einen bedeutenden Niederschlag lieferte.

2) *unter Zusatz von Wasser* — 20 Grm. rohes Jodür wurden mit 15 Grm. oxalsaurem Silber und etwas Wasser bei 100° erhitzt; es bildete sich Jodsilber und aus dem Destillat wurden 5 Grm. reines Hexylen und ein höher als dieses siedender Theil von dem Geruch des Alkohols gewonnen. Aus dem Rückstand krystallisirte Oxalsäure.

3) *unter Zusatz von Aether*. — 12,5 Grm. rohes Jodür wurden mit 10 Grm. oxalsaurem Silber und 25 Grm. Aether mit aufsteigendem Kühler gekocht. Es bildete sich sehr langsam Jodsilber und blieb sehr viel Jodür unzersetzt. Im Destillat konnte mit Sicherheit nur Hexylen nachgewiesen werden.

Zink und Wasser. — 28 Grm. reines β Hexyljodür wurden mit vorher durch Schwefelsäure corrodirtem Zink und mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr im Oelbad bei 160 bis 170° erhitzt. Das aus dem Röhreninhalt gewonnene Destillat roch stark nach Hexylen; es wurde mit Brom und hierauf mit saurem schwefligsaurem Natron behandelt, gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und im Wasserbad destillirt. Es gingen 4,5 CC. bei 69° über. Das spec. Gewicht dieser Flüssigkeit wurde bei $16^{\circ} = 0,6671$ gefunden.

Zink und Alkohol. — In zwei zugeschmolzenen Röhren wurden je 28 Grm. reines Hexyljodür mit Alkohol und corrodirtem Zink mehrere Stunden bei 100° erhitzt. Aus beiden Röhren wurden durch Wasser 20,7 Grm. Oel abgeschieden. Dieses wurde aus einer Retorte mit aufsteigendem Hals und absteigender Kühlröhre bei in die Flüssigkeit eintauchendem Thermometer fractionirt und in drei Portionen getrennt.

Erste Portion unter 100° .

Zweite Portion 100 bis 170° .

Dritte Portion über 170° wurde in der Retorte gelassen.

Von zwei wurde bei einer zweiten Rectification noch ein großer Theil unter 100° siedenden Products gewonnen.

Die unter 100° erhaltenen Fractionen wurden mit Schwefelsäure geschüttelt. Es blieben 8,7 Grm. Oel unverbunden. Dasselbe wurde mit Kalihydrat getrocknet und destillirt. Etwa 6,7 Grm. zeigten den Siedepunkt $68^{\circ},5$ bis 70° bei 754,3 MM. Druck.

Die Analyse mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali im hinteren Theile der Verbrennungsröhre lieferte von 0,2736 Grm. Substanz folgende Resultate :

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|-----------|-------------|-------------|
| Gefunden | 82,21 | 16,12 |
| Berechnet | 83,72 | 16,28 |

für die Formel C_6H_{14} .

Nach dieser Analyse zu urtheilen war das Hexylhydrür nicht ganz rein, es enthielt wahrscheinlich noch etwas Jodür beigemischt, aber trotzdem fanden wir das spec. Gewicht desselben bei $16^{\circ},5 = 0,6645$, also niedriger als Pelouze und Cahours (0,669) und Schorlemmer (0,678 bei $15^{\circ},5$) das spec. Gewicht des aus Petroleum gewonnenen Hexylhydrürs angeben. Und es ist in unserem Falle kein Grund zu der Annahme vorhanden, daß das Hexylhydrür eine Beimischung von Amylhydrür enthielt, welches das spec. Gewicht erniedrigen könnte.

Silberoxyd und Wasser. — 195 Grm. rohes Jodür wurden im Wasserbad mit der stöchiometrischen Menge in Wasser vertheiltem Silberoxyd längere Zeit erhitzt. Es war viel Jodsilber gebildet worden, aber das mit Wasser destillirte Product wurde von Neuem mit Silberoxyd und Wasser digerirt, dann wieder destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Kali getrocknet und destillirt.

Die Flüssigkeit begann bei 70° zu sieden, aber das Thermometer stieg allmähig über 170°. Das erhaltene Destillat wurde jetzt in drei Portionen fractionirt.

- 1) Ein Drittel des Ganzen bestand aus Hexylen.
- 2) Eine weitere Portion ging zwischen 137 und 170° über.
- 3) 13 Grm. destillirten über 170° und nahmen eine gelbe Färbung an.

Die mittelste Fraction wurde über Nacht mit entwässertem Kupfervitriol zusammengestellt und wieder fractionirt. Bei 138 bis 150° ging die größte Portion über, ein kleiner Theil zeigte höheren Siedepunkt. Die Fraction 138 bis 150° wurde nochmals mit entwässertem Kupfervitriol zusammengestellt und nochmals destillirt. Bevor das Thermometer 138° anzeigte, gingen einige Tropfen über. Der Rest siedete beinahe constant bei 138 bis 142°. Nochmals fractionirt wurde derselbe Siedepunkt beobachtet. Bei einer weiteren Rectification wurde der über 140° siedende Theil besonders aufgefangen und der unter 140° übergegangene zu folgenden Versuchen verwendet.

Das erhaltene Product wurde auf Jod geprüft, es enthielt davon eine deutlich nachweisbare Menge und die Analyse ergab 63,5 pC. Kohlenstoff.

Um das Jod zu entfernen wurde mit Kalihydrat digerirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bei der Destillation

ging zuerst Hexylen über, der Rest zeigte einen Siedepunkt von 135 bis 137°.

Die Analyse desselben ergab einen Kohlenstoffgehalt von 67,28 pC. Er zeigte sich noch jodhaltig, deshalb wurde längere Zeit feuchtes Silberoxyd darauf einwirken lassen. Nach dem Wegdampfen des gebildeten Hexylens wurde mit Wasser destillirt, das Oel durch eine Glashahnburette getrennt und mit wasserfreiem Kupfervitriol getrocknet. Bei der Destillation wurde über 130° die Vorlage gewechselt. Der Rest hatte einen constanten Siedepunkt von 136° bei 758 MM. Druck und 60° Quecksilberfaden über dem Kork.

Die Analyse dieses Productes ergab nun :

| Angewandte Substanz | | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---------------------|-----------|-------------|-------------|
| I. 0,1476 ; | gefunden | 70,21 | 13,84 |
| II. 0,2453 ; | " | 70,00 | 13,88 |
| | berechnet | 70,59 | 13,73 |

für die Formel $C_6H_{14}O$.

Diese Resultate sprechen also dafür, daß das untersuchte Product β Hexylalkohol gewesen ist.

Die Bestimmung des spec. Gewichts ergab folgende Werthe :

| | | |
|---------|---|-----------|
| bei 0° | = | 0,8327 |
| bei 16° | = | 0,8209 |
| bei 99° | = | 0,7482 *) |

(100 Vol. von 0° dehnen sich also auf 111,3 Vol. bei 100° aus).

Die dritte über 170° siedende Fraction wurde von Neuem destillirt und in zwei Portionen getrennt, in eine bei 178 bis 188° und eine bei 188 bis 200° siedende.

Bei einer Analyse der zweiten Portion ergaben sich 60,82 pC. Kohlenstoff und 11,22 Wasserstoff. Die Flüssigkeit zeigte sich jodhaltig, es war also noch unzersetztes Jodür

*) Bei dieser letzten Bestimmung wurde für die Glasausdehnung keine Correction vorgenommen.

darin enthalten. Sie wurde deshalb in einem Oelbad über 100° erhitzt und durch einen Kohlensäurestrom ungefähr die Hälfte davon weggedampft. Der Rückstand begann bei 195° zu sieden. Eine Analyse desselben lieferte 67,9 pC. Kohlenstoff und 11,90 pC. Wasserstoff. Auch diesmal konnte noch Jod darin nachgewiesen werden.

Die Flüssigkeit wurde wie früher in einem Kohlensäurestrom erhitzt. Der Rückstand zeigte nun einen corrigirten Siedepunkt von $203^{\circ},5$ bis $208^{\circ},5$ bei 752 MM. Druck.

Die mit chromsaurem Blei und bichromsaurem Kali ausgeführte Analyse lieferte nun folgende Resultate :

| Angewandte Substanz | | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---------------------|-----------|----------------------------------|-------------|
| I. 0,1248 ; | gefunden | 76,01 | 14,07 |
| II. 0,2455 ; | „ | 75,99 | 13,42 |
| | berechnet | 77,42 | 13,98 |
| | | für die Formel $C_{12}H_{26}O$. | |

Wenn auch die Resultate der beiden Analysen nicht vollkommen mit der Berechnung stimmen (wahrscheinlich war noch eine geringe Menge Jodür zugegen), so ist doch kein Zweifel, daß der analysirte Körper die Zusammensetzung des β Hexyläthers $C_6H_{13}OC_6H_{13}$ oder eines Alkohols von der Formel $C_{12}H_{25}OH$ besitzt.

Brom. — Zu 10,6 Grm. reinem β Hexyljodür wurden allmählig 6 Grm. Brom (für 1 Aeq. Jod anderthalb Aeq. Brom) hinzugesetzt. Es trat sofort ein sehr heftiges Zischen und Spritzen ein, indem eine beträchtliche Menge festes Jod abgeschieden wurde.

Das entstandene Product wurde mit saurem schwefligsaurem Natron von freiem Brom und Jod gereinigt, mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und einer spec. Gewichtsbestimmung unterworfen. Es wurde gefunden = 1,375 bei 11° auf Wasser von 4° als Einheit bezogen.

Hexylen aus β Hexyljodür.

Die Darstellung dieses Körpers haben wir bereits oben mitgetheilt.

Eigenschaften. — Es stellt eine leicht bewegliche auf Wasser schwimmende Flüssigkeit dar, die in ihrem Geruch einige Aehnlichkeit mit Amylen zeigt. Ihr Siedepunkt liegt bei 68 bis 70°. Ihre Dampfdichte wurde zu 2,88 und 2,97 gefunden, während die Berechnung für die Formel C_6H_{12} : 2,9022 ergibt.

Verhalten des Hexylens gegen Reagentien.

Brom. — Das Hexylen verbindet sich unter starkem Zischen mit Brom zu einem im Wasser untersinkenden Oel.

Die Analyse desselben ergab :

| Angewandte Substanz | | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---------------------|-----------|----------------------------------|-------------|
| I. 0,1659 ; | gefunden | 28,77 | — |
| II. 0,1349 ; | „ | 28,95 | 5,31 |
| | berechnet | 29,51 | 4,92 |
| | | für die Formel $C_6H_{12}Br_2$. | |

Schwefelsäure. — 1) Beim Vermischen von Hexylen mit Schwefelsäure von 99,3 pC. Gehalt an $S\Theta_4H_2$ tritt eine ziemlich heftige Reaction ein, indem sich das Gemisch erwärmt und ein Theil des Hexylens in's Sieden geräth. Zugleich färbt sich die Mischung rothbraun und entwickelt Schwefligsäure. Beim Verdünnen der erhaltenen Flüssigkeit mit Wasser wird eine dicke ölige Flüssigkeit abgeschieden, die wahrscheinlich ein Polyhexylen ist.

2) Wenn man zu 3 Vol. der obigen Schwefelsäure 1 Vol. Wasser hinzusetzt, so erhält man eine Säure, mit welcher sich nach dem Erkalten ein gleiches Volum Hexylen beim Schütteln allmählig verbindet. Und wenn man durch Eintauchen in kaltes Wasser dafür gesorgt hat, dafs während der Verbindung keine Erwärmung eintritt, wenn man ferner

gleich nach der Vereinigung der beiden Substanzen die gebildete, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des früher aus dem Jodür erhaltenen β Hexylalkohols besitzt.

Wenn man die wässrige Flüssigkeit, welche von dem Alkohol getrennt wurde, der Destillation unterwirft, so geht mit den Wasserdämpfen noch eine gewisse Menge Alkohol über. Sättigt man dieselbe statt zu destilliren mit kohlen-saurem Baryt, so resultirt eine viel Baryt enthaltende Lösung, die beim Abdampfen im Wasserbad neben etwas kohlen-saurem und schwefelsaurem Baryt ein Salz hinterläßt, das in Weingeist von 95 pC. besonders beim Erwärmen leicht löslich ist und beim Glühen 45,4 pC. schwefelsauren Baryt ergab. Die Formel $\begin{matrix} C_6H_{13}SO_4 \\ C_6H_{13}SO_4 \end{matrix} Ba$ verlangt 46,6 pC.

Jodwasserstoff. — Wenn man Hexylen mit überschüssiger Jodwasserstofflösung von 126° Siedepunkt in ein Rohr einschmilzt und im Oelbad längere Zeit bei 165 bis 170° erhitzt, so bildet sich eine Flüssigkeit schwerer als Wasser. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium begann dieselbe bei 160° zu sieden, der größte Theil destillirte bei 165° und bei 169° war das Gefäß trocken (Barometerstand 753 MM.).

Bromwasserstoffsäure. — Eine Lösung von 1,37 spec. Gewicht scheint sich sehr langsam mit Hexylen zu verbinden, wenigstens war bei einem Versuch noch sehr viel Hexylen unverbunden geblieben.

3. β Hexylalkohol.

Wie angegeben haben wir auf zwei verschiedene Arten diesen Alkohol erzeugen können, einmal, indem wir auf das Jodür wässriges Silberoxyd einwirken ließen, dann aber in

einfacherer Weise, indem wir Hexylen mit einer nicht ganz concentrirten Schwefelsäure vereinigten und die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser verdünnten, beziehungsweise destillirten. Er stellt eine angenehm erfrischend riechende Flüssigkeit von fast ölartiger Consistenz dar, die in Wasser fast ganz unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar ist.

Verhalten zu Reagentien.

Natrium bildet mit dem Alkohol unter Wasserstoffentwicklung eine bei 100° butterartig weiche, bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse.

Brom wirkt sehr heftig auf den Alkohol ein.

Chlorwasserstoff. — Trockenes Salzsäuregas wird von dem β Hexylalkohol absorbirt; wenn man diese Lösung einige Zeit im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhitzt, so bilden sich zwei Schichten, die untere wurde mittelst einer Pipette entfernt und die obere Schichte von Neuem mit Salzsäuregas gesättigt, das Rohr wieder verschlossen und weiter erhitzt. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, als sich noch zwei Schichten bildeten. Die erhaltene Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt, sie siedete bei 120 bis 130°. Bei der Analyse ergaben sich Zahlen, welche vermuthen lassen, daß noch unzersetzter Alkohol beigemischt war. Beim Erhitzen des Salzsäureäthers mit weingeistigem Kali bildete sich Hexylen.

Schwefelsäure. — 1) 0,600 Grm. des Alkohols wurden mit dem doppelten Volum Schwefelsäurehydrat gemischt, nachdem beide Flüssigkeiten vorher auf 0° abgekühlt worden waren. Die Mischung selbst wurde in Eiswasser eingesetzt. Es war eine dicke, ölig fließende, vollkommen homogene, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit entstanden. Nach und nach trübte sich dieselbe und über Nacht hatte sich über der Schwefelsäure eine klare dickliche Flüssigkeit abgeschie-

den. Die ganze Masse wurde mit 10 Theilen Wasser verdünnt, das ölige Liquidum mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung C_nH_{2n} ; es wirkte heftig auf Brom ein. Die wässrige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und filtrirt. Beim Abdampfen hinterblieb ein Rückstand von 0,016 Grm., der sich als kohlensaurer Baryt erwies.

2) Wenn man das Schwefelsäurehydrat mit $\frac{1}{3}$ Volum Wasser verdünnt anwendet und gleich nach der Lösung des Alkohols zu einem vollkommen klaren Liquidum mit Wasser verdünnt, so erhält man unter Ausscheidung einer gewissen Menge des Alkohols eine wässrige Flüssigkeit, aus welcher man ein Barytsalz darstellen kann, das identisch zu sein scheint mit dem aus Hexylen und Schwefelsäure hervorgehenden.

Doppelt-chromsaures Kali und Schwefelsäure wirkt in der Weise auf den β Hexylalkohol ein, daß ihm zunächst 2 Atome Wasserstoff entzogen werden, unter Bildung eines angenehm obstartig aber zugleich durchdringend und scharf riechenden Liquidums, das wir vorläufig β Hexylaldehyd nennen wollen.

4. β Hexylaldehyd.

Darstellung. — Der durch Behandeln von Hexylen mit Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser resp. Destilliren erhaltene β Hexylalkohol wurde in kleinen Mengen in eine Mischung von saurem chromsaurem Kali und der entsprechenden Menge mit dem doppelten Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure eingetragen und der Destillation unterworfen. Die ölige Schicht des Destillats wurde nochmals mit einer gleichen Mischung destillirt. Das von der wässrigen Schicht getrennte Oel wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, gewaschen, mit kohlensaurem Kali getrocknet und rectificirt.

Die constant bei 127° unter 761,2 MM. Druck destillirende Flüssigkeit wurde mit Kupferoxyd und etwas chlor-saurem Kali verbrannt und ergab folgende Zahlen :

| Angewandt | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|--------------|-----------------|-------------|
| I. 0,2965; | gefunden 71,69 | 12,14 |
| II. 0,2896; | " 71,65 | 12,39 |
| III. 0,2888; | " 71,51 | 12,25 |
| | berechnet 72,00 | 12,00 |

für die Formel $C_6H_{12}O$.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dafs sich bei der Behandlung des β Hexylalkohols mit der Mischung von Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali kein Hexylen gebildet hat.

Eigenschaften. — Eine farblose, in etwa 100 Vol. Wasser lösliche Flüssigkeit, die leichter beweglich ist, als der β Hexylalkohol.

Spec. Gewicht bei 0° = 0,8298

" " " 50° = 0,7846,

entsprechend einem Ausdehnungscoefficienten von 0,0576 für 50°.

β Hexylaldehyd. verbindet sich sehr leicht mit saurem schwefligsaurem Natron, wenn man ihn mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes schüttelt, zu einer krystallinischen Masse, welche schon beim Kochen mit Wasser unter Ausscheidung des Aldehyds wieder zersetzt wird.

Beim Behandeln einer weingeistigen Lösung desselben mit Natriumamalgam wurde kein Wasserstoff fixirt. Weder durch Luft noch durch Silberoxydammoniak tritt Oxydation ein. Wenn man ihn jedoch weiter mit einer Mischung von Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali erwärmt, so zerfällt er unter Aufnahme von Sauerstoff wesentlich in Säuren von der Zusammensetzung der Essigsäure und Butter-säure, gleichzeitig tritt dabei Kohlensäure auf. Es war uns aber nicht möglich, eine Spur von Capronsäure oder eine

mit dieser gleich zusammengesetzten Verbindung nachzuweisen.

Oxydation des β Hexylaldehyds.

38,5 CC. β Hexylaldehyd, der noch eine geringe Menge β Hexylalkohol enthielt*), wurden nach und nach in ein erhitztes Oxydationsgemisch aus

75 Grm. saurem chromsaurem Kali,
48 CC. Schwefelsäurehydrat und
96 CC. Wasser

eingetragen. Es trat eine lebhaftere Reaction ein und es destillirte zunächst eine ölige und eine wässrige Flüssigkeit über. Das ganze Destillat wurde mit Kalilauge geschüttelt; der nicht darin gelöste Theil wurde wieder in das Oxydationsgemisch zurückgebracht und diese Operation so oft wiederholt, bis noch 19,5 CC. ölige Flüssigkeit übrig geblieben war. Die kalihaltigen Flüssigkeiten wurden zunächst mit Schwefelsäure neutralisirt und dann auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der 15 Grm. betragende Salzurückstand wurde aus einer Retorte mit 6 CC. Schwefelsäure destillirt und die Temperatur des umgebenden Oelbades zuletzt bis auf 250° gesteigert.

Das nach Schwefligsäure riechende Destillat wurde mit Bleihyperoxyd behandelt und dann über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt. Die ersten Tropfen gingen gegen 130° über. Das Thermometer stieg ganz allmähig ohne bei einem Punkte zu verweilen bis auf 160°, wobei der letzte Tropfen übergang. Die erste Fraction war bei 144° abgenommen worden, die zweite von da bis 160°.

*) Bei der Analyse desselben waren gefunden worden :

| | | | | |
|-------|-------------|-------|-------------|-----------|
| | Kohlenstoff | 71,27 | Wasserstoff | 12,38 pC. |
| statt | " | 72,00 | " | 12,00 " |

Jede Fraction wurde wieder mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, bis dieses pulverig blieb und dann dreimal fractionirt. Es wurden so drei Portionen erhalten :

- 1) von 120 bis 132°;
- 2) von 132 bis 150°;
- 3) von 150 bis 160°.

Bei 160° war stets das Gefäß trocken. Die erste Fraction *) roch deutlich nach Essigsäure und nur nach dem Verreiben auf der Hand schwach nach Buttersäure. Sie wurde durch allmäligen Wasserzusatz nicht getrübt. Die letzte Fraction zeigte schon an und für sich starken Buttersäuregeruch und trübte sich bei Wasserzusatz unter Ausscheidung öligler Tropfen.

Fraction 1) und 3) wurde jede für sich mit viel Wasser und kohlenurem Baryt gekocht, das Filtrat im Wasserbad zur Trockne verdampft und ein Theil davon im Luftbad bei 120° getrocknet. Nachdem gewogen war, wurde mit Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt verwandelt, gegläht und wieder gewogen.

Die Fraction 1) lieferte bei Anwendung von 0,6822 Barytsalz
51,09 pC. Ba.

Die Fraction 2) lieferte bei Anwendung von 0,3607 Barytsalz
46,84 pC. Ba.

Essigsaurer Baryt enthält 53,72 pC. Ba.

Propionsaurer Baryt enthält 48,49 " "

Buttersaurer Baryt enthält 44,05 " "

Der Baryumgehalt des ersten Salzes liegt zwischen dem des essigsauren und propionsauren, derjenige des Salzes von der dritten Fraction zwischen dem des propionsauren und buttersauren Baryts. Es kann demnach kein Zweifel sein, besonders wenn man das Verhalten beim Destilliren in Rück-

*) Sie wurde auf — 7° abgekühlt und geschüttelt, zeigte aber keine Neigung zu krystallisiren.

sicht zieht, dafs in der Fraction 120 bis 132^o Essigsäure und in der Fraction 150 bis 160^o Buttersäure vorhanden war. Es konnte nach den Baryumbestimmungen auch Propionsäure zugegen sein, aber es ist uns bis jetzt nicht gelungen, dieselbe nachzuweisen.

Bei allen Versuchen, die wir zur Ermittlung von Ameisensäure anstellten, bekamen wir zum Mindesten zweifelhafte Resultate *).

Bei einem weiteren Versuch wurde ein Gemisch von

2 CC. β Hexylaldehyd,
15 CC. Schwefelsäurehydrat,
30 CC. Wasser und
7,5 Grm. saurem chromsaurem Kali

der Destillation unterworfen. Nachdem eine gewisse Menge Flüssigkeit überdestillirt war, wurde diese mit weiteren 10 CC. Wasser in die Oxydationsmischung zurückgebracht. Das Zurückgiefsen ohne ferneren Wasserzusatz wurde so oft wiederholt, bis nur noch wenige Tropfen ölige Flüssigkeit in dem Destillat erschienen. Zuletzt wurden 32 CC. abgezogen und diese noch zweimal für sich destillirt, um etwa durch Ueberspritzen beigemischte Substanzen zurückzuhalten. Das letzte Rectificat war vollständig rein von Schwefelsäureverbindungen. Die ganze so erhaltene Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gekocht, das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft und ein Theil der vollständig weissen, durch Pulvern vollkommen gemischten Salzmasse bei 125 bis 130^o getrocknet, gewogen, dann mit Schwefelsäure zersetzt und der schwefelsaure Baryt wieder gewogen.

*) Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dafs sich die Lösung des rohen Kalisalzes, welche bei dem obigen Versuch erhalten worden war, beim Abdampfen etwas bräunte und einen Geruch verbreitete, der mit dem von erhitztem wässerigem Cascarillauszug die grösste Aehnlichkeit hatte.

Es wurden bei Anwendung von 0,5501 Grm. Salz gefunden 51,57 pC. Baryum.

Diese Menge entspricht, wenn man annimmt, daß nur Essigsäure und Buttersäure vorhanden war, dem Verhältnifs von

77,7 pC. essigsauerm Baryt und
22,3 pC. buttersauerm Baryt,
oder 74,4 pC. Essigsäure und
25,6 pC. Buttersäure,

d. i. nahezu dem Verhältnifs von 4 Mol. Essigsäure zu 1 Mol. Buttersäure.

Bei der Destillation von

2 CC. β Hexylaldehyd,
15 CC. Schwefelsäurehydrat,
30 CC. Wasser und
20 Grm. saurem chromsaurem Kali

ohne weiteren Wasserzusatz beim Zurückgießen des Destillats und sonst ganz gleichem Verfahren, wie beim vorigen Versuch, wurde folgendes Resultat erhalten :

0,5620 Grm. Barytsalz lieferten 50,07 pC. Baryum.

Damit berechnet sich ein Verhältnifs von

62,19 essigsauerm Baryt und
37,81 buttersauerm Baryt,

also von

57,8 Essigsäure und
42,2 Buttersäure,

entsprechend nahezu 2 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Buttersäure.

Hieraus scheint hervorzugehen, daß das Verhältnifs der beiden Säuren je nach den Bedingungen (Concentration der Oxydationsmischung) veränderlich ist.

Die bei der Oxydation des β Hexylaldehyds von uns beobachtete Kohlensäure scheint hauptsächlich einer weiteren Zersetzung von Buttersäure ihr Entstehen zu verdanken.

Von β Hexylverbindungen wurden weiter dargestellt das Mercaptan und der Essigsäureäther.

β Hexylmercaptan. — Eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat wirkt auf β Hexyljodür sehr leicht ein und bildet die theoretisch vorauszusetzende Menge von β Hexylmercaptan, ohne dafs die geringste Menge von Hexylen erzeugt wird.

Das β Hexylmercaptan ist eine übelriechende Flüssigkeit von 0,8856 spec. Gewicht bei 0°, die bei 142° (corrigirt) unter 760 MM. Druck siedet. Es ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber unter Erwärmung in einer Kalilauge von 1,22 spec. Gewicht zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit, welche bei 100° im zugeschmolzenen Rohr in zwei Schichten getrennt wird, die sich beim Abkühlen wieder vereinigen.

Die Analyse von 0,1900 mit chromsaurem Blei und saurem chromsaurem Kali gab folgende Resultate :

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|-----------|-------------|-------------|
| Gefunden | 61,56 | 12,40 |
| Berechnet | 61,02 | 11,86 |

für die Formel $C_6H_{14}S$.

Natrium entwickelt aus β Hexylmercaptan Wasserstoff und bildet eine feste Substanz.

Mit Quecksilberoxyd bildet es einen noch bei 0° flüssigen Körper, der sich in Wasser und Alkohol nicht, in Aether aber leicht löst und bei 0° ein spec. Gewicht von 1,6502 besitzt.

Essigsäure- β Hexyläther. — Die Auflösung von Hexylen oder β Hexylalkohol in Schwefelsäure wird mit 8 bis 10 Vol. Eisessig vermischt und die Mischung der Destillation unterworfen. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Der Essigsäure- β Hexyläther stellt eine farblose, angenehm dem Palmrosenöl ähnlich riechende Flüssigkeit dar,

die in Wasser fast unlöslich ist. Sein Siedepunkt liegt bei 155 bis 157° (corrigirt) unter 757 MM. Druck.

Spec. Gewicht bei 0° = 0,8778

" " " 50° = 0,8310

Ausdehnungscoefficient für 50° = 0,0563.

Er zersetzt sich nicht im Geringsten bei 12stündigem Erhitzen bei 200 bis 220° im zugeschmolzenen Rohr. Die Flüssigkeit war vollkommen neutral geblieben und destillirte bei dem angegebenen Siedepunkt. Die Analyse des Destillats ergab folgende Resultate :

0,3329 Grm. Substanz

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|-----------|-------------|-------------|
| lieferten | 66,56 | 11,18 |
| berechnet | 66,67 | 11,11 |

für die Formel $C_6H_{16}O_2$.

Der in Rede stehende Aether wird durch eine weingeistige Kalilösung eben so wie durch eine Lösung von Natrium in β Hexylalkohol bei 100° zerlegt in essigsaures Kali oder Natron und in β Hexylalkohol; Hexylen wird dabei nicht gebildet.

Wir haben in dem Vorhergehenden nur die thatsächlichen Resultate unserer Untersuchungen mitgetheilt und absichtlich jede theoretische Betrachtung vermieden, weil unsere theoretischen Ansichten in manchen Punkten nicht mit einander übereinstimmen.
