

Über das Hexylen aus Mannit.

Von Dr. **Julius Domac.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1881.)

Von den bis nun dargestellten Kohlenwasserstoffen der Fettkörperreihe von der Formel C_6H_{12} ist wohl das Hexylen aus Mannit der am besten bekannte Körper und dennoch scheint die Frage nach seiner chemischen Constitution noch nicht endgiltig entschieden zu sein; denn wenn auch einerseits Erlenmeyer und Wanklyn¹, sowie Schorlemmer² und O. Hecht³ auf Grund ihrer Arbeiten diesem Hexylen eine normale Constitution (d. h. ohne Seitenketten) zuerkennen, so stehen wieder anderseits dieser Ansicht die Resultate der Oxydationsversuche dieses Körpers von Chapman und Thorp⁴, sowie die Arbeiten von Bouchardat und Pabst⁵ über den Mannit selbst gegenüber, welche mit dieser Annahme nicht in Einklang zu bringen sind.

Diesen Thatsachen gegenüber schien mir eine erneuerte Untersuchung über die chemische Constitution des Hexylens aus Mannit nicht unwichtig zu sein.

Bevor ich jedoch zur Darlegung meiner Versuche und deren Resultate übergehe, sei es mir gestattet, meine Darstellungsmethode des Hexylens kurz zu beschreiben, da dieselbe in einigen Momenten von der von Erlenmeyer und Wanklyn und O. Hecht⁶ angegebenen nicht unbedeutend abweicht.

Erlenmeyer und Wanklyn wählen die Menge von Jod, respective Jodwasserstoff zur Reduction des Mannits folgender

¹ Annal. d. Pharm. CXXXV, p. 149.

² Annal. d. Chem. und Pharm. CLXI, p. 275.

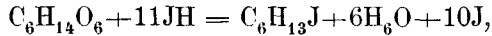
³ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1878, p. 1420 und 1152.

⁴ Annal. d. Chem. und Pharm. CXLII, p. 182.

⁵ Compt. rend. XCI, 728.

⁶ Jahresber. 1873, 337.

Formelgleichung entsprechend:



wonach diese Autoren zur Zersetzung von 50 Grm. Mannit 383·8 Grm. Jod, oder entsprechend Jodwasserstoffsäure benöthigen und trotzdem dieselben stets Phosphor mit einwirken lassen, so ist es dennoch bei so grossen Jodmengen fast unmöglich, die Ausscheidung desselben und die dadurch bedingte Verkohlung des Mannits zu verhindern, was auch die Ursache war, warum nie mehr als 24 Grm. Mannit in einer Operation ohne die Ausbeute an Jodür zu verringern, zersetzt werden konnten. O. Hecht wendet zwar bei der Reduction des Melampyrits oder Mannits bedeutend geringere Jodmengen an, doch scheint es mir vortheilhaft zu sein, noch weniger Jod in Action treten zu lassen, hingegen aber das Wasserquantum etwas grösser zu wählen; auch kann der von O. Hecht angewandte amorphe Phosphor gänzlich weggelassen werden, da derselbe nur unnöthiger Weise das Destillat verunreinigt.

Ich brachte für 50 Grm. Mannit nur 75 Grm. Jod in Reaction, ein Quantum, welches dem Verhältnisse von einem Moleküle Mannit auf zwei Moleküle Jodwasserstoff, welches eigentlich nur 69·7 Grm. Jod erfordern würde, annähernd entspricht, dazu 130 CC. Wasser und so viel gewöhnlichen Phosphor als nothwendig erscheint, um die Ausscheidung von Jod zu verhindern.

Ich operirte in der Weise, dass ich in eine tubulirte Retorte die genannte Menge Jod und Wasser brachte, und hierauf unter gelindem Erwärmen so lange Phosphor zusetzte, bis sämmtliches Jod in farblosen Jodwasserstoff übergeführt war. Hierauf setzte ich 25 Grm. Mannit zu und führte die Destillation, während durch den Tubus der Retorte ein rascher Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit durchgeleitet wurde, so lange fort, als noch Hexyljodür überging. Nach dem Erkalten wurden nun weitere 25 Grm. Mannit in die Retorte gebracht, die in die Vorlage übergegangene Jodwasserstoffsäure wieder hinzugefügt und die Destillation in derselben Weise zu Ende geführt. Trat während der Destillation eine Braunfärbung des Retorteninhaltes von ausgeschiedenem Jod ein, so wurde sofort etwas Phosphor zugesetzt, so dass derselbe stets im Ueberschusse vorhanden war.

Ich konnte in dieser Weise auch 100 Grm. Mannit in einer Operation zersetzen, ohne dass die Ausbeute an Jodür unter 85 bis 95% der theoretischen Menge herabsank, während ich nach der Methode der angeführten Autoren viel weniger befriedigende Resultate erhielt, besonders nach dem Erlenmeyer und Wanklyn'schen Verfahren mit dem Verhältnisse von einem Moleküle Mannit auf 11 Moleküle Jodwasserstoff trat stets gänzliche Verkohlung des Mannits ein.

Neben Hexyljodür entsteht stets eine kleine Menge eines lichtgelb gefärbten äusserst dickflüssigen Körpers, welcher im Rückstand bleibt, in Äther und Alkohol leicht, in Wasser jedoch gänzlich unlöslich ist. Möglicherweise ist derselbe ein Phosphorsäureäther, auf dessen nähere Untersuchung ich jedoch nicht einging.

Das in der beschriebenen Weise gewonnene Jodür wurde nun, nachdem es durch Eintragen von Jod von Phosphor befreit war, mit alkalischem Wasser gewaschen, im Wasserdampfströme destillirt und so rein erhalten.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Hexyljodürs aus Mannit wurden von seinen Entdeckern Erlenmeyer und Wanklyn hinreichend beschrieben, ich will nur noch erwähnen, dass dasselbe der Victor Meyer'schen Reaction unterworfen, die für die secundären Jodide charakteristische Blaufärbung zeigt, und dass sich dasselbe mit Quecksilber nicht verbindet, wodurch der Beweis hergestellt ist, dass nebenher kein ungesättigtes Jodür entsteht.

Zur Überführung des Hexyljodürs in Hexylen wurde dasselbe in Partien von 200 Grm. der Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler unterworfen. Nach zweistündiger Einwirkung wurde die alkoholische Lösung von Hexylen und des bei der Reaction in geringer Menge entstandenen Hexyläthyläthers abdestillirt und mit einer concentrirten Chlorecalciumlösung versetzt, wodurch das Hexylen und der Äther abgeschieden wurden. Hierauf wurde mit dem Scheidetrichter getrennt, über Chlorecalcium getrocknet, fractionirt, destillirt und so das Hexylen leicht vom Äther und von den Spuren des der Zersetzung entgangenen Jodürs getrennt und ganz rein erhalten.

Der Elementaranalyse unterworfen, gab mein Product ganz befriedigende Zahlen und ebenso bewies ein quantitativ durch-

geführter Bromadditionsversuch die Reinheit desselben 1·023 Grm. Hexylen addirten 2·041 Grm. Brom, während die Theorie 1·948 Grm. verlangt.

Additionsversuch von Chlorwasserstoff zu C_6H_{12} .

Schorlemmer¹ fand schon, dass die beiden Heptylene aus amerikanischem Petroleum sich gegen Chlorwasserstoff verschieden verhalten. Eines derselben addirt sich damit bei gewöhnlicher Temperatur, das andere erst bei stärkerem Erhitzen. Morgan² stellte hierauf aus dem gechlorten Hexan des Petroleums zwei Hexylene dar, deren sonst unmögliche Trennung ihm auf diesem Wege gelang. Die aus diesen beiden Hexylenen dargestellten Hexylalkohole lieferten in der That auch bei der Oxydation verschiedene Producte. Le Bel³ stellte ähnliche Versuche mit dem Hexylen aus Erdpech an.

Um zu untersuchen, ob bei der Reduction des Mannits mit Jodwasserstoff nicht ebenfalls zwei Jodüre und dem entsprechend auch bei der Zersetzung derselben zwei Hexylene entstehen, die vielleicht auf diesem Wege getrennt werden könnten, sowie um überhaupt Aufschluss über das Verhalten des Hexylens aus Mannit gegen Chlorwasserstoff zu erhalten, wurde nachstehender Versuch angestellt:

10 Grm. Hexylen wurden mit bei 0° C. gesättigter Chlorwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und in einem kühlen Raume wochenlang sich selbst überlassen. Hierauf wurde das Rohr geöffnet und die oben schwimmende Schichte, welche sich, ausser dem Geruche nach, nicht merklich verändert hatte, abgehoben, mit Wasser von anhängender Chlorwasserstoffsäure gewaschen, hievon getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt zeigte sogleich, dass eine Addition von Chlorwasserstoff stattgefunden hatte, denn er lag dem Monochlorhexan Schorlemmer's⁴ aus Petroleum sehr nahe. Die Entstehungsweise dieses Additionsproductes liess wohl

¹ Annal. d. Chem. und Pharm. CLXVI, p. 177.

² Liebig's Annal. CLXXVII, p. 304.

³ Bull. soc. chim. XVIII, p. 147.

⁴ Annal. d. Chem. und Pharm. CLXI, p. 275.

über seine Natur keinen Zweifel und eine Chlorbestimmung, ausgeführt mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung ergab auch die erwarteten Zahlen.

0.7953 Grm. Substanz gaben 0.952 Grm. Chlorsilber oder procentisch:

<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet</u>
29.58	29.46.

Das aus dem Hexylen des Mannits durch Addition von Chlorwasserstoff dargestellte Monochlorhexan ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche dem Petroleum ähnlich riecht, bei 123.5° C. (uncorrigirt) siedet und ein specifisches Gewicht von 0.871 bei einer Temperatur von 24° C. zeigt, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Die Addition von Chlorwasserstoff zu dem Hexylen aus Mannit geht bei gewöhnlicher Temperatur in oben beschriebener Weise so glatt und vollständig vor sich, dass dieses Verfahren eine sehr zweckmässige Darstellungsmethode für das Monochlorhexan abgibt.

Dieser Versuch beweist, dass die Bildung zweier Hexylene nicht stattgefunden hat, und dass somit das aus dem Hexyljodür des Mannits in beschriebener Weise gewonnene Hexylen ein vollständig einheitlicher Körper ist.

Oxydationsversuche.

Auf die nun zu beschreibenden Oxydationsversuche legte ich besonderes Gewicht, da es vollkommen gerechtfertigt erscheint, aus den hiebei erhaltenen Producten einen Schluss auf die chemische Constitution des Hexylens aus Mannit zu ziehen. Es wurden daher diese Versuche unter verschiedenen Bedingungen und stets mit einer grösseren Menge Hexylens durchgeführt, um die Producte der Oxydation sicher constatiren zu können.

Ich verwendete zu jedem Versuche 8 bis 10 Grm. Hexylen, welche zu je 2 Grm. mit der entsprechenden Menge des Oxydationsmittels in Röhren eingeschlossen wurden. Als oxydirende Agentien benützte ich der Reihe nach freie Chromsäure, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, übermangansaures Kalium in

saurer und alkalischer Lösung, und schliesslich Salpetersäure. Die Menge des angewandten Oxydationsmittels wurde stets in dem Verhältnisse gewählt, dass auf ein Molekül Hexylen vier Sauerstoffatome zur Einwirkung kamen. Gegen freie Chromsäure sowie gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure erweist sich das Hexylen ziemlich resistenzfähig, und musste bis zur vollständigen Reduction des Oxydationsmittels 60 bis 70 Stunden auf 120° C. im Luftbade erhitzt werden.

Anders verhält sich das Hexylen gegen Kaliumpermanganat. Dieses äussert seine oxydirende Wirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter nicht unbeträchtlicher Wärmeentwicklung, und nach ein- bis zweitägigem Stehen der Rohre war die Einwirkung stets vollständig beendet. Salpetersäure, welche ich von der Dichte 1.25 anwandte, wirkte bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach vielen Tagen nicht merklich ein. Jedoch schon nach zwei-stündigem Erhitzen im Luftbade auf 85 bis 90° C. war das Hexylen in einen grünlich gefärbten Nitrokörper verwandelt, welcher sich am Boden der Rohre absetzte. Ich öffnete hierauf die Rohre, liess die entstandene Kohlensäure austreten, und erhitze weiter im Luftbade durch 8 Stunden auf 90° C., nach welcher Zeit die Oxydation vollständig beendet war, was sich dadurch bemerkbar machte, dass weder mehr unverändertes Hexylen noch Nitrokörper in den Rohren vorhanden war.

Bei allen Versuchen wurde das beim Öffnen der Rohre austretende Gas durch seine Einwirkung auf vorgelegtes Barytwasser als Kohlensäure erkannt. Der Röhreninhalt wurde hierauf mit Schwefelsäure stark angesäuert und der Destillation unterworfen. Das schwefelsäurefreie sauer reagirende Destillat wurde mit Silberoxyd am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction behandelt, hernach eingedampft und die Silbersalze der durch die Oxydation entstandenen Säuren fractionirt krystallisiren gelassen. Im Destillationsrückstande wurde auf fixe Säuren geprüft, doch konnte keine von denselben nachgewiesen werden. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurden die flüchtigen Säuren in ähnlicher Weise gewonnen und ihre Silbersalze dargestellt. Bei diesem Versuche konnte überdies von fixen Säuren Bernsteinsäure sicher nachgewiesen und auch frei isolirt werden; dieselbe wurde an allen ihren charakteristischen Reactionen, hauptsächlich

nach ihrer bekannten Eisenreaction erkannt. Oxalsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die Abwesenheit dieser Säure erklärt sich wohl dadurch, dass ich mit keinem Überschusse an Salpetersäure oxydirte, und dass daher vorzüglich nur die bei der Oxydation entstandene Buttersäure zu Bernsteinsäure weiter oxydirt wurde, während die mitentstehende Essigsäure doch resistenzfähiger ist.

Zur Analyse wurden die Silbersalze zuerst im Vacuum und dann im Trockenschranke bei 100° C. getrocknet, und hierauf durch Glühen die Menge des zurückgebliebenen metallischen Silbers bestimmt. Ich muss noch bemerken, dass die erste Fraction bei allen Oxydationsversuchen beim directen Herauskristallisiren gewöhnlich nahe an 60% Silber enthielt, und dass dieselbe stets erst nach wiederholtem Umkristallisiren oder nach öfterer Behandlung mit zur Lösung ungenügenden Mengen von Wasser ein Salz ergab, welches den angegebenen Silbergehalt zeigte. Es erklärt sich dadurch die verhältnissmässig grosse Differenz des Silbergehaltes zwischen der ersten und zweiten Fraction bei allen Oxydationsversuchen.

Nachdem sich bei allen Oxydationsversuchen dieselben Säuren als Producte der Einwirkung der Oxydationsmittel nachweisen liessen, mit Ausnahme bei der Oxydation mit Salpetersäure, bei welcher noch Bernsteinsäure gefunden wurde, so gibt umstehende Tabelle die kürzeste Übersicht derselben.

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass bei der Oxydation des Hexylens Buttersäure und Essigsäure entstanden sind, wie dies auch O. Hecht in seiner eingangs citirten Arbeit gefunden hatte. Es steht dies im Widerspruche mit den Angaben Chapman und Thorp's, welche neben Essigsäure und Kohlensäure Propionsäure finden.

Neben der Trennung der entstandenen flüchtigen Säuren durch fractionirte Krystallisation ihrer Silbersalze, wurde noch in zwei Fällen, nämlich bei einer Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure und bei einer mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung die Trennung der Säuren durch fractionirte Absättigung mit kohlensaurem Natrium durchgeführt. Bei der erstgenannten Oxydation wurden 10, bei der letzteren 9 Natriumsalzfractionen erhalten. Die erste Fraction wurde in beiden

Oxydationsmittel	Fraction	Analysirte Menge des Salzes	Silberrückstand	Silbergehalt in Procenten
Freie Chromsäure .	1	0·242	0·1345	55·57
	2	0·4802	0·2955	61·53
	3	0·2595	0·163	62·81
	4	0·2685	0·169	62·94
	5	0·407	0·257	63·14
	6	0·340	0·215	63·23
	7	0·259	0·166	64·09
Kaliumdichromat und Schwefelsäure	1	0·318	0·177	55·66
	2	0·3745	0·2285	61·01
	3	0·4695	0·2875	61·25
	4	0·3225	0·201	62·32
	5	0·355	0·2215	62·39
	6	0·1825	0·115	63·01
	7	0·2054	0·1315	64·02
Kaliumpermanganat in saurer Lösung .	1	0·221	0·123	55·65
	2	0·2057	0·129	62·71
	3	0·1836	0·1156	62·96
	4	0·344	0·2168	63·02
	5	0·1635	0·1034	63·24
	6	0·2543	0·1643	64·60
Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung	1	0·3165	0·1769	55·89
	2	0·266	0·165	62·03
	3	0·227	0·141	62·11
	4	0·3175	0·1975	62·20
	5	0·254	0·1595	62·79
	6	0·1815	0·115	63·36
	7	0·1935	0·124	64·08
Salpetersäure	1	0·325	0·186	57·20
	2	0·3625	0·221	60·96
	3	0·2123	0·132	62·17
	4	0·339	0·214	63·12
	5	0·182	0·1157	63·57
	6	0·2044	0·1311	64·13

Fällen als schwefelsaures Natron, die letzte hingegen wieder als Silbersalz bestimmt.

Die Analysen gaben die gleichen Zahlen wie die äussersten Fractionen in obiger Tabelle.

Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

1. Fraction. 0·3113 Grm. Substanz gaben 0·2685 Grm. schwefelsaures Natrium; in Procenten 27·94 Natrium.

10. Fraction. 0·222 Grm. Substanz gaben 0·123 Grm. metallisches Silber; in Procenten 55·40.

Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

1. Fraction. 0·4539 Grm. Substanz gaben 0·3941 Grm. schwefelsaures Natrium; in Procenten 28·11 Natrium.

9. Fraction. 0·2585 Grm. Substanz gaben 0·144 Grm. metallisches Silber; in Procenten 55·70.

Für Natriumacetat verlangt die Theorie 28·05% Natrium und für buttersaures Silber 55·38% Silber.

Es blieb nun nur noch zu ermitteln, ob nicht bei diesen Oxydationsversuchen ausserden genannten zwei flüchtigen Säuren auch noch Propionsäure entstanden sei. Zu diesem Zwecke wurden die Natriumsalze in Silbersalze übergeführt, diese mit allen Mittelfractionen der Silbersalze der ersten Oxydationen vereinigt und ihre Lösung wieder fractionirt krystallisirt.

Die Analysen der in dieser Weise erhaltenen 10 Fractionen sind in folgender Tabelle verzeichnet.

Fraction	Analysirte Menge des Salzes	Silberrückstand	Silbergehalt in Procenten
1	0·2525	0·1513	59·92
2	0·218	0·1313	60·22
3	0·247	0·151	61·13
4	0·2529	0·1574	62·27
5	0·3050	0·194	63·27
6	0·242	0·154	63·63
7	0·3138	0·200	63·76
8	0·2515	0·1605	63·81
9	0·3265	0·2085	63·85
10	0·2539	0·1638	64·51

Die ersten vier Fractionen, welche nach ihrem Silbergehalte, wie ihn obige Tabelle zeigt, möglicherweise Propionsäure enthalten konnten, wurden durch weitere fractionirte Krystallisation wieder in mehrere Fractionen zerlegt, deren Silbergehalt die Vermuthung der Anwesenheit dieser Säure wohl gänzlich ausschliesst.

Es zerfällt die Fraction	Analysirte Menge des Salzes	Silberrückstand	Silbergehalt in Procenten	
1	I	0·191	0·1099	57·53
	II	0·1898	0·111	58·48
	III	0·2121	0·1275	60·11
	IV	0·2475	0·152	61·41
2	I	0·1975	0·115	58·22
	II	0·2035	0·1236	60·73
	III	0·2845	0·1748	61·44
3	I	0·2365	0·1425	60·25
	II	0·2605	0·160	61·42
	III	0·2125	0·1337	62·91
4	I	0·235	0·1431	60·89
	II	0·2065	0·1285	62·22
	III	0·2335	0·1475	63·16
	IV	0·224	0·1428	63·75

Aus allen diesen angeführten analytischen Daten geht wohl mit Gewissheit hervor, dass die Oxydationsproducte des Hexylens aus Mannit Buttersäure und Essigsäure sind. Für das Silbersalz der ersteren verlangt die Theorie 55·38 und für das der letzteren 64·67% metallisches Silber.

Die Bernsteinsäure, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure, und die Kohlensäure, welche in allen Fällen nachgewiesen wurde, sind gewiss nur Producte einer tiefer greifenden Oxydation der entstandenen fetten Säuren.

Um nun zu constatiren, ob die bei den Oxydationen des Hexylens entstehende Buttersäure normale oder Isobuttersäure ist, wurden die Silbersalze aller Oxydationen, deren Silbergehalt für Buttersäure stimmte, vereinigt, in das Kalksalz übergeführt, und eine kalt gesättigte Lösung desselben in ein Röhrchen eingeschmolzen. Beim Erhitzen schied diese Lösung eine nicht unbedeutende Menge von Krystallschuppen aus, welche sich beim Erkalten wieder vollständig auflösten. Nachdem dieses Verhalten eine charakteristische Eigenschaft des normalen buttersauren Kalkes ist, so besteht kein Zweifel, dass die bei der Oxydation des Hexylens aus Mannit entstandene Buttersäure die normale Constitution besitzt.

Eine Krystallwasserbestimmung dieses Salzes konnte ich nicht vornehmen, da dasselbe mit etwas Chlorcalcium verunreinigt war.

Additionsversuch von unterchloriger Säure zu C_6H_{12} . Darstellung und Oxydation des secundären Hexylalkohols.

Zu einer nach den Angaben von Butlerow¹ frisch bereiteten Lösung von unterchloriger Säure, welche über Asbest klar filtrirt war, wurden 40 Grm. Hexylen hinzugefügt. Anfangs schwamm das Hexylen als leichtere Schichte obenauf, beim Schütteln vereinigte sich dasselbe jedoch rasch und vollständig unter leichter Erwärmung mit der unterchlorigen Säure zu einem Chlorhydrin, welches bald als schwere ölige Schichte zu Boden sank.

Das in dieser Weise erhaltene Chlorhydrin wurde mit Wasser gewaschen, um es von anhängender unterchloriger Säure zu befreien, im Wasserdampfstrom destillirt, vom Wasser getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und so rein erhalten.

Das Chlorhydrin des Hexylens aus Mannit ist ein farbloses Liquidum, schwerer als Wasser und besitzt einen eigenthümlichen nicht unangenehmen Geruch, für welchen sich kein Analogon anführen lässt. In Wasser ist dasselbe nahezu unlöslich, in Essigsäure löst es sich jedoch gut auf. Ein Versuch, dasselbe unter

¹ Annal. d. Chem. und Pharm. CXLIV, p. 24.

gewöhnlichen Umständen zu destilliren, endete mit der vollständigen Zersetzung des Körpers. Bei 85° C. warf es einige Blasen und färbte sich gelb, während das Thermometer rapid bis 140° C. und darüber stieg, wobei jedoch unter Entwicklung von Chlorwasserstoff vollständige Decomposition eintrat.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·3605 Grm. Chlorhydrin geben 0·3802 Grm. ClAg; in Procenten:

<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet</u>
26·08	26·007.

Das Chlorhydrin wurde nun mit Essigsäure und Eisenfeile reducirt und der hiebei gewonnene Hexylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Oxydation unterworfen.

Zu dem Behufe wurde das Chlorhydrin in 50procentiger Essigsäure gelöst, Eisenfeile in doppelter Menge als zur vollständigen Reduction nothwendig ist hinzugefügt und circa 14 Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf wurde zur Beendigung der Reaction durch einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt und dann abdestillirt. Bei der nun folgenden Übersättigung des Destillates mit Ätzkali und kohlen-saurem Alkali schied sich schon der grösste Theil des Hexylalkohols aus. Dieser wurde abgehoben und die wässerige Lösung nochmals der Destillation unterworfen, wobei aus den zuerst über-gegangenen Partien noch etwas Hexylalkohol gewonnen wurde. Dieser Hexylalkohol wurde nun, um etwa mitentstandenes essig-saures Hexyl zu zerlegen, mit Kalilauge anhaltend gekocht, hierauf von der Lauge getrennt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann fractionirt destillirt. Nach zweimaliger fractionirter Destillation siedete der bei weitem grösste Theil bei 136—138° C. Unter 136° C. gingen nur wenige Tropfen und über 138° C. auch nur eine ganz kleine Menge über.

Der in beschriebener Weise dargestellte Hexylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von äusserst angenehmem an Pfeffer-münze erinnernden Geruch, zeigt den Siedepunkt von 136 bis 138° C. und gibt mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung ein festes Hexylat.

Obwohl über die alkoholische Natur dieses Körpers kein Zweifel obwalten konnte, so wurde derselbe dennoch der Elementaranalyse unterworfen, welche die für Hexylalkohol berechneten Zahlen im Kohlenstoff und Wasserstoff ergab, und so gleichzeitig einen Beweis für die Reinheit des Productes lieferte.

0·2529 Grm. Substanz gaben 0·6515 Grm. CO₂ und 0·313 Grm. H₂O. In 100 Theilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet</u>
C	70·22	70·58
H	13·95	13·72.

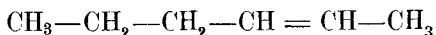
Zur Oxydation wurden 6 Grm. Hexylalkohol in zwei Rohre mit einer Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure eingeschlossen und bis zur vollständigen Reduction des Oxydationsgemisches durch 36 Stunden hindurch im Luftbade auf 100 bis 120° C. erhitzt. Hierauf wurden die Rohre geöffnet und das austretende Gas durch vorgelegtes Barytwasser als Kohlensäure erkannt. Der Röhreninhalt wurde abdestillirt, das schwefelsäurefreie, sauer reagirende Destillat mit überschüssigem Silberoxyd am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction behandelt, und hierauf die Silbersalze der durch die Oxydation entstandenen Säuren durch fractionirtes Krystallisiren erhalten.

Die Analysen dieser Silbersalze enthält folgende Tabelle:

Fraction	Analysirte Menge des Salzes	Silberrückstand	Silbergehalt in Procenten
1	0·2995	0·167	55·75
2	0·191	0·1098	57·48
3	0·215	0·126	58·60
4	0·2665	0·157	58·91
5	0·231	0·143	61·90
6	0·2275	0·1455	63·95

Aus obigen Zahlen geht ohne Zweifel hervor, dass die Oxydationsproducte dieses Hexylalkohols Buttersäure und Essigsäure sind, dass also dieser Alkohol seiner Natur nach ein secundärer ist, aus welchem bei der Behandlung desselben mit Oxydationsmitteln zuerst Methylbuthylketon entsteht, welches unter der weiteren Einwirkung der oxydirenden Agentien endgiltig in die beiden genannten Säuren zerfällt, wie dies schon Erlenmeyer und Wanklyn für einen aus dem β -Hexyljodür des Mannits in anderer Weise dargestellten Hexylalkohol constatirt haben. Dieser aus dem Chlorhydrin des Hexylens durch Reduction gewonnene Alkohol ist somit, da er den gleichen Siedepunkt zeigt und dieselben Oxydationsproducte wie der secundäre Hexylalkohol Erlenmeyer's und Wanklyn's liefert, mit demselben identisch.

Fasst man nun die Ergebnisse obiger Versuche in Kürze zusammen, so ist, wie ich glaube, in Anbetracht der Thatsache, dass das Hexylen aus Mannit mit allen Oxydationsmitteln behandelt, normale Buttersäure und Essigsäure liefert, ferner in Anbetracht dessen, dass der aus dem Additionsproducte der unterchlorigen Säure gewonnene Hexylalkohol bei seiner Oxydation ebenso wie der aus dem Hexyljodür directe dargestellte, ebenfalls Buttersäure und Essigsäure ergibt, sowie endlich in Anbetracht dessen, dass das β -Hexyljodür das für die secundären Jodide charakteristische Verhalten bei der Victor Meyer'schen Reaction zeigt, der Schluss wohl gerechtfertigt, dass die chemische Constitution dieses Hexylens eine normale ist. Im Hexyljodür aus Mannit ist das Jod an das zweite Kohlenstoffatom der Kette gebunden und für das daraus resultirende Hexylen wird demnach die aufgelöste Formel endgiltig:



zu schreiben sein.