

Chlor oder Brom entstehen. Es wird im Interesse des Gegenstandes wünschenswerth sein, wenn diese Chemiker in ihrer Weise fortarbeiten. Ich meinerseits werde versuchen, ob ich auf dem angegebenen Wege zu erspriesslichen Resultaten gelange. Die ursprünglichen Körper, welche die Behandlung der Eiweisssubstanzen mit Schwefelsäure und einem Alkohol liefert, sind unerquickliche, amorphe Verbindungen, welche den Reactionen anderer bewährter Mittel hartnäckig widerstehen.

### 171. C. Schorlemmer: Ueber Derivate des Hexylwasserstoffs.

(Eingegangen am 14. Juni.)

In meiner Arbeit über die Octylverbindung (Annal. Chem. Pharm. CLII, 152) habe ich gezeigt, dass die Alkohole, welche man aus den Sumpfgaskohlenwasserstoffen erhielt, bei der Oxydation, neben Säuren, welche eine gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen im Molecül enthalten, auch Acetone liefern; eine Thatsache, welche sich nur dadurch erklären lässt, dass hier Gemische von primären und secundären Alkoholen vorliegen. Es erschien hiernach höchst wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Chlor auf diese Kohlenwasserstoffe sich zugleich primäre und secundäre Chloride bilden, und ich habe mir deshalb zur Aufgabe gesetzt zu ermitteln, unter welchen Bedingungen sich das eine oder das andere dieser Chloride bildet.

Diese Untersuchung ist noch lange nicht abgeschlossen; aber die Resultate, welche ich so weit erlangt habe, stimmen durchaus nicht mit anderen Angaben überein. Zur Erlangung entscheidender Ergebnisse war es vor allem erforderlich eine grössere Menge eines Kohlenwasserstoffs in Arbeit zu nehmen, und ich habe deshalb zu meinen Versuchen den Hexylwasserstoff  $C_6H_{14}$  aus Steinöl gewählt, da dieser Körper, der bekanntlich von Cahours und Pelouze ausführlich untersucht worden ist, sich am leichtesten in hinreichender Menge erhalten lässt.

Ich behandelte denselben mit Chlor in der Kälte und erhielt so das von Cahours und Pelouze beschriebene Hexylchlorid  $C_6H_{13}Cl$ , welches bei  $125^{\circ}$  —  $126^{\circ}$  siedet; ausserdem war aber auch eine bedeutende Menge eines zwischen  $126^{\circ}$  und  $135^{\circ}$  siedenden Productes vorhanden, aus dem sich keine Verbindung mit constantem Siedepunkte isoliren liess. Diese höher siedenden Antheile haften dem nieder siedenden Chloride hartnäckig an, indem dasselbe auch bei wiederholter Rectification immer einen Rückstand davon hinterlässt.

Das Chlorid mit dem Siedepunkt  $125^{\circ}$  —  $126^{\circ}$  lieferte, mit Kaliumacetat und Eisessig erhitzt, einen Essigäther, der zum grössten Theil bei der Destillation zwischen  $158^{\circ}$  und  $162^{\circ}$  überging; der Siedepunkt stieg zuletzt bis  $170^{\circ}$ ; nebenbei hatte sich viel Hexylen gebildet. Das zwischen  $126^{\circ}$  —  $135^{\circ}$  siedende Product gab bei gleicher Behand-

lung ebenfalls Hexylen und ein Acetat, das zwischen  $160^{\circ}$ — $170^{\circ}$  destillirte. Nach Pelouze und Cahours soll Hexylacetat bei  $145^{\circ}$  sieden.

Ich habe nicht versucht aus diesen Essigäthern durch fractionirte Destillation bestimmte Verbindungen zu isoliren, da ich fand, dass man diesen Zweck sehr leicht erreicht, wenn man dieselben in die Alkohole verwandelt, welche ich daraus durch Verseifen mit weingeistiger Kalilösung erhielt.

Die aus den verschiedenen Antheilen erhaltene alkoholische Flüssigkeit, die mit Wasser wiederholt gewaschen und über geschmolzener Pottasche getrocknet worden war, liess sich durch Destillation leicht in zwei Theile trennen; die bei weitem grössere Menge kochte ganz constant bei  $140^{\circ}$ — $141^{\circ}$ , und eine kleinere Menge zwischen  $150^{\circ}$ — $155^{\circ}$ ; die dazwischen liegende Fraction war ganz unbedeutend. Die bei  $140^{\circ}$ — $141^{\circ}$  siedende Flüssigkeit ist ein secundärer Hexylalkohol; mit Chromsäure in der Kälte oxydirt, verwandelt er sich in ein Aceton, welches bei weiterer Oxydation in Buttersäure und Essigsäure zerfällt. Diese Verbindung ist folglich Methylbutylcarbinol  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right\} \text{CH.OH}$ . Ob dieser Alkohol identisch ist mit dem, welchen Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit dargestellt haben und der bekanntlich dieselben Oxydationsproducte giebt, müssen vergleichende Versuche entscheiden.

Die Verbindung mit dem Siedepunkte  $150^{\circ}$ — $155^{\circ}$  lieferte in der Kälte oxydirt kein Aceton, sondern eine beträchtliche Menge einer öligen Säure, welche, wie die Analyse des in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirenden Silbersalzes ergab, die Zusammensetzung der Capronsäure hat. Es ist hierdurch bewiesen, dass hier ein primärer Hexylalkohol vorliegt.

Cahours und Pelouze wollen nur diesen letzteren Alkohol erhalten haben; sie führen aber nicht an, unter welchen Bedingungen sie Chlor auf Hexylwasserstoff einwirken liessen. Ich habe gefunden, dass, wenn man mit Chlor allein in der Kälte operirt, man ebenfalls vorzugsweise das gegen  $125^{\circ}$  siedende Chlorid erhält; und ich bin so eben damit beschäftigt die Producte zu untersuchen, welche entstehen, wenn man siedenden Hexylwasserstoff mit Chlor allein und in Gegenwart von Jod behandelt.

## 172. C. Schorlemmer: Ueber eine eigenthümliche Bildung von Cetylalkohol.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Bei der trockenen Destillation eines Gemisches von Sebacinsäure und Aetzbaryt bilden sich, neben dem bei  $124^{\circ}$  siedenden Kohlen-