

**260. Otto Hecht: Ueber Hexoylen aus Mannit.**

Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vor etlichen Jahren gemeinsam mit J. Strauss ausgeführten Arbeit <sup>1)</sup> haben wir ein Monobromhexylen beschrieben, welches aus Mannit-Hexylen durch Addition von Brom und Entziehung von Bromwasserstoff dargestellt war. Wenn man dieses Monobromhexylen mit alkoholischem Kali in geschlossenen Röhren etwa 12 Stunden lang auf 160—170° erhitzt, so giebt dasselbe abermals HBr ab und geht in Hexoylen über. Bei der Darstellung grösserer Mengen des Kohlenwasserstoffes fand ich es zweckmässig, den vereinigten Inhalt mehrerer Röhren der Destillation zu unterwerfen und das Destillat in zwei Fractionen aufzufangen.

Die erste Fraction scheidet auf Zusatz von Wasser das Hexoylen als oben schwimmende, gelbliche Flüssigkeit ab, während aus der zweiten durch zugefügtes Wasser ein gelbes, sich unten absetzendes Oel ausgefällt wird, das fast nur aus unzersetztem Monobromhexylen besteht. Bei der angegebenen Temperatur werden nämlich niemals mehr als etwa  $\frac{1}{3}$  des Bromürs zersetzt, selbst wenn man die Einwirkung längere Zeit andauern lässt. Erhitzt man über 170°, so wird zwar die Umsetzung vollständiger, die Gesamtausbeute jedoch in Folge unvermeidlichen Zerspringens einzelner Röhren nicht erhöht. Das durch Wasser ausgeschiedene rohe Hexoylen wurde mehrmals gewaschen, vom Wasser getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und durch öfter wiederholte fractionirte Destillation gereinigt. Die Hauptmenge ging zwischen 80 und 83° über, während die höheren Fractionen noch unzersetztes Monobromhexylen enthielten. Auch aus der oben erwähnten, sich beim Ausfällen mit Wasser unten abscheidenden Flüssigkeit konnte durch fractionirte Destillation noch eine kleine Menge Hexoylen gewonnen werden.

Vergebens habe ich mich bemüht, statt der zeitraubenden Darstellung durch Erhitzen in geschlossenen Röhren eine bequemere Methode zu finden. Ich hoffte, die Entziehung von HBr durch erhitzten Natronkalk bewirken zu können, und leitete zu dem Ende das Monobromhexylen in Dampfform durch eine mit Natronkalk gefüllte und mit einem Kühler verbundene Verbrennungsröhre, welche im Erlenmeyer'schen Röhrenofen allmähig bis auf 360° und darüber erhitzt wurde. Indessen fand selbst bei circa 400° noch keine nennenswerthe Zersetzung statt, indem die wieder verdichtete Flüssigkeit fast unverändert den Siedepunkt des reinen Bromürs besass. Als hierauf die Röhre in einem Verbrennungsofen erhitzt wurde, trat die Zersetzung erst bei Rothglühhitze ein, allein unter Bildung theeriger Produkte und Schwärzung des Natronkalkes, so dass auf diese Weise Hexoylen nicht erhalten werden konnte.

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. 172, 62.

Das wie oben angegeben dargestellte Hexoylen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, unangenehmem Geruch. Es ist optisch inactiv<sup>1)</sup>, besitzt bei 0° ein spec. Gewicht von 0.7494, bei 13° von 0.7377, beide bezogen auf Wasser von 0°. Es erstarrt nicht in einer Kältemischung von Kochsalz und Scänee und siedet zwischen 80 und 83°. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>6</sub>	72	87.8	87.52
H <sub>10</sub>	10	12.2	12.34
		100.0	99.86.

Das Hexoylen ist in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, Eisessigsäure. Beim Schütteln mit rauchender Salzsäure färbt es diese etwas braun, ohne sich jedoch — wenigstens bei kurzer Versuchsdauer — damit zu verbinden. Schwefelsäure von 1.83 spec. Gewicht löst das Hexoylen unter Erwärmung mit braunrother Farbe, und beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich allmählig eine auf dem Wasser schwimmende rothbraune, ölige Flüssigkeit ab, die einen an Essigäther erinnernden Geruch besitzt. Beim Vermischen des Hexoylens mit rauchender Salpetersäure tritt heftiges Aufkochen, jedoch ohne Kohlensäureentwicklung ein, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich am Boden des Gefässes ein gelbes Oel ab, dessen nähere Untersuchung ist demnächst mit einer grösseren Menge Hexoylen vorzunehmen gedenke.

Das Hexoylen erzeugt weder in ammoniakalischer Silberlösung, noch in ammoniakalischer Kupferoxydullösung einen Niederschlag.

Bei längerem Aufbewahren erleidet das Hexoylen eine Veränderung, indem es sich gelblich färbt und bei der Destillation nicht mehr vollständig zwischen 80 und 83° übergeht. Ein so verändertes Produkt wurde durch zweimalige Destillation über Natrium wieder farblos erhalten und damit die oben angegebene Analyse ausgeführt. Bei dem Natrium blieb eine nicht unbeträchtliche Menge brauner, schmieriger Substanz zurück, woraus sich mittelst Aether ein neutral reagierender Körper ausziehen liess, der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen braunen Syrup bildete. Der von Aether nicht aufgenommene Rückstand löste sich leicht in Wasser und schied beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure gelbliche, in der Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Nicht nur das Hexoylen, sondern auch diejenigen Mannitderivate, welche zur Darstellung desselben benutzt wurden, sowie einige andere, sich hieran anschliessende Verbindungen wurden im Wild'schen Polaristrobometer geprüft und sämtlich inactiv befunden. Es sind dies folgende Flüssigkeiten:

β-Hexyljodür, Hexylen, Hexylenbromür,  
Monobromhexylen, Hexoylen, Hexoylendibromür,  
Monobromhexylen dibromür.

suspendirte Oeltröpfchen aus, welche durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wurden und nach dem Verdunsten des letztern ebenfalls als brauner, sehr stechend riechender Syrup zurückblieben, der sich jedoch von dem vorerwähnten Körper dadurch unterscheidet, dass er auch in Wasser etwas löslich ist und dass die gelbe, wässrige Lösung stark sauer reagirt und schmeckt. Es versteht sich von selbst, dass ich mich von der Abwesenheit von Schwefelsäure überzeugt habe. Beide Körper hinterlassen beim Verbrennen keine Asche; bis jetzt habe ich sie für eine eingehendere Untersuchung noch nicht in genügender Menge erhalten.

Oxydationsprodukte des Hexoylens. Constitutionsformel. Um über die Constitution des Hexoylens ein Urtheil zu gewinnen, wurde dasselbe mit Chromsäure oxydirt. Bei Zimmertemperatur wird es von Chromsäure fast gar nicht angegriffen, und auch beim Erwärmen am aufsteigenden Kühler findet die Oxydation nur allmählig statt. Die Oxydation wurde sowohl mit reiner Chromsäure, als auch mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure ausgeführt und ergab neben Kohlensäure Essigsäure und Buttersäure. Folgendes sind die Details eines Oxydationsversuches. Eine Mischung von 36.7 Gr. Kaliumbichromat und 60 Gr. Schwefelsäure von 1.83 spec. Gewicht wurde mit Wasser bis zu 150 Cc. verdünnt und mit 5 Gr. Hexoylen in einem Kolben am Rückflusskühler 38 Stunden lang im Wasserbad erwärmt. Während der ganzen Versuchsdauer war eine schwache Kohlensäureentwicklung mittelst vorgelegten Barytwassers nachweisbar. Beim Abdestilliren wurde ausser dem sauren Destillat nur eine geringe Menge darauf schwimmender, ungelöster Flüssigkeit gewonnen, welche, soweit sich dies mit den wenigen Tropfen feststellen liess, aus unverändertem Hexoylen zu bestehen schien. Zwischenprodukte konnten nicht beobachtet werden. Das saure, nach Buttersäure riechende, schwefelsäurefreie Destillat wurde mit Kalkspathpulver neutralisirt und durch Eindampfen concentrirt. Die concentrirte Lösung schied beim Erwärmen auf 70° einen Theil des buttersauren Kalkes ab. Der abfiltrirte Rückstand wurde in Wasser gelöst und daraus durch Fällung mit Silbernitrat das Silbersalz 1 dargestellt, während aus dem Filtrat die Säuren durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure abermals abgeschieden und im Destillat mit kohlenausem Silber fractionirt ausgefällt wurden. Dabei wurden die Silbersalze 2—7 erhalten. Folgendes sind die Silbergehalte:

1) 56.52 pCt.	5) 62.58 pCt.
2) 56.85 -	6) 62.57 -
3) 57.59 -	7) 62.63 -
4) 60.34 -	

Silberbutyrat verlangt 55.38, Silberacetat 64.67 pCt. Ag. Die Buttersäure wurde als normale durch die unter dem Mikroskope beobachtete Krystallform des Silbersalzes, sowie durch die Ausscheidung des Kalksalzes beim Erwärmen kalt gesättigter Lösung charakterisirt. Eine Krystallwasserbestimmung des letztern ergab annähernd den von Grünfzweig<sup>1)</sup> gefundenen Gehalt.

Vergeblich bemühte ich mich, eine so vollständige Trennung der beiden Säuren zu erzielen, dass Zwischenfractionen von der Zusammensetzung der Propionsäure vermieden würden. Es kann daher die Abwesenheit der Propionsäure unter den Oxydationsprodukten nicht mit Sicherheit behauptet werden. Die während der ganzen Dauer der Oxydation beobachtete Kohlensäureentwicklung schien dafür zu sprechen, dass in dem untersuchten Hexoylen ausser einer Verbindung, welche durch die Chromsäure in Essigsäure und Buttersäure übergeführt wird, noch eine isomere enthalten sei, welche sich zu Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure oxydire. Indessen lässt sich das Auftreten von Kohlensäure auch durch secundäre Oxydation eines Theiles der Buttersäure erklären. Aus den Untersuchungen von Grünfzweig ist bekannt, dass Normalbuttersäure mit Chromsäurelösung in geschlossenen Röhren auf 170 — 240° erbitzt, zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt wird. Dass aber diese Reaction schon bei Wasserbadtemperatur am Rückflusskühler sich vollzieht, darüber lagen meines Wissens bis jetzt keine Angaben vor und habe ich daher einen diesbezüglichen Versuch in folgender Weise ausgeführt.

4 Gr. Buttersäure wurden mit dem nämlichen Oxydationsgemisch, welches oben für das Hexoylen angegeben wurde, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im Wasserbad 40 Stunden lang erwärmt. Während der ganzen Dauer des Versuches zeigte vorgelegtes Barytwasser Entwicklung von Kohlensäure an. Die braungrüne Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und unter Ersetzung des verdampften Wassers destillirt, bis die übergehende Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirte. Das Destillat wurde in 4 Fractionen aufgefangen, welche in Silbersalze übergeführt bei der Analyse folgende Silbergehalte ergaben:

1) 56.13 pCt. 2) 59.67 pCt. 3) 62.25 pCt. 4) 64.17 pCt. Ag.

Diese Zahlen beweisen zunächst, dass Normalbuttersäure durch concentrirte Chromsäurelösung schon beim Erwärmen im Wasserbade zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt wird, und bestätigen ausserdem die von verschiedenen Forschern, insbesondere von Fitz gemachte Beobachtung, dass bei Destillation einer wässrigen Lösung von Essigsäure und Buttersäure die letztere zuerst übergeht.

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 162, 203.

Auf Grund vorstehender Versuche nehme ich keinen Anstand mehr, Essigsäure und Buttersäure vorläufig als die einzigen directen Oxydationsprodukte des Hexoylens, dieses selbst demnach als eine einheitliche Verbindung zu betrachten, welcher nach der Art ihrer Gewinnung, nach ihrem Verhalten zu ammoniakalischer Silberlösung, endlich nach ihren Oxydationsprodukten mit grosser Wahrscheinlichkeit die Constitutionsformel  $\text{CH}_3 \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3$  beigelegt werden kann. Die Beimengung einer isomeren Verbindung von der Formel  $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} = \text{C} = \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3$  kann aus der bei der Oxydation wahrgenommenen Kohlensäureentwicklung nicht gefolgert, sondern müsste erst dann statuirt werden, wenn Propionsäure unter den Oxydationsprodukten nachgewiesen würde<sup>1)</sup>.

Hexoylendibromür und Hexoylentetrabromür. Zur Darstellung des Hexoylendibromürs wurden 15 Gr. reines Hexoylen in einer Kältemischung allmählig mit 30 Gr. Brom (ber. 29.3) versetzt, welches unter heftigem Zischen und unbedeutender Bromwasserstoff-Entwicklung absorbirt ward. Das auf bekannte Weise gereinigte und getrocknete Bromür ist eine schwach gelbliche, durchdringend riechende, die Augen angreifende, optisch inactive Flüssigkeit; sie besitzt bei 0° das spec. Gewicht 1.6977, bei 100° — 1.5543 (beide auf Wasser von 0° bezogen). Sie erstarrt nicht bei — 20° und fängt schon bei 130° an, sich zu zersetzen. Bei einem Destillationsversuch stieg das Thermometer nach und nach bis auf 220°, wobei fortwährend Ströme von Bromwasserstoffdämpfen entweichen und ein schwarzer Rückstand im Destillationsgefäss blieb.

Die Analyse des (nicht destillirten) Bromürs ergab folgende Resultate:

Berechn. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$	Gefunden.	
Brom 66.11 pCt.	66.14 pCt.	65.95 pCt.

Das Hexoylendibromür vereinigt sich nur langsam und unvollständig mit einem weitem Molekül Brom. Nach den günstigen Resultaten, welche Hell und Mühlhäuser mit schwefelkohlenstoffhaltigem Brom erzielt haben, hoffte ich durch dieses Lösungsmittel die substituierende Wirkung des Broms auf Kosten der Addition völlig unterdrücken zu können. Es wurden 20 Gr. Hexoylendibromür mit

<sup>1)</sup> Ich glaube hier nicht unerwähnt lassen zu sollen; dass ich die in oben citirter Abhandlung von Strauss und mir für das Mannit-Hexylen vorgeschlagene Formel  $\text{CH}_2 = \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3$ , welche mit der oben für das Hexoylen gegebenen in Widerspruch steht, jetzt nicht mehr für richtig halte, sondern das Hexylen nach der Formel  $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} = \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3$  zusammengesetzt betrachte, wofür ich im Begriffe stehe, durch Untersuchung der Oxydationsprodukte des Hexylenglycols einen directen Beweis beizubringen. Dagegen halte ich auch jetzt noch an der Ansicht fest, dass das aus secundärem Petroleum-Hexylchlorür durch Entziehung von HCl entstehende Hexylen mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit dargestellten identisch ist.

13.22 Gr. Brom (der berechneten Menge), welche in 25 Gr. Schwefelkohlenstoff gelöst waren, zusammengebracht. Anfangs trat geringe Erwärmung ein; der grössere Theil des Bromes wurde jedoch so langsam aufgenommen, dass nach 18 Stunden die Flüssigkeit immer noch dunkelbraun war. Um die Einwirkung zu beschleunigen, wurde etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am aufsteigenden Kühler auf dem Wasserbade mässig erwärmt, wobei jedoch — wie auch schon vorher — viel HBr entwich. Da das Erwärmen die gewünschte Wirkung nicht hervorbrachte, so liess man die Mischung abermals einen Tag lang stehen, entfernte hierauf durch einen Luftstrom den Schwefelkohlenstoff und erhielt nach der üblichen Reinigung ein Bromür, welches 76.1 pCt. Brom enthielt statt der nach der Formel  $C_6H_{10}Br_4$  berechneten 79.6 pCt. Um die Aufnahme von Brom zu vervollständigen, versetzte ich das Bromür abermals mit einigen Gramm Brom und liess die Mischung 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen; bei jedesmaligem Oeffnen des Gefässes entwich Bromwasserstoff. Nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser u. s. w. wurden 77.3 pCt. Brom gefunden. Die so dargestellte Flüssigkeit ist demnach höchst wahrscheinlich ein Gemenge gleicher Moleküle  $C_6H_{10}Br_4$  und  $C_6H_9Br_3$ , welche Mischung 77.46 pCt. Brom verlangen würde. Ausser dem Bromgehalt spricht die beträchtliche Bromwasserstoffentwicklung, welche während der Darstellung beobachtet wurde, dafür.

Das Bromür ist eine gelbliche, schwere, ölige Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruch; es besitzt bei  $0^\circ$  ein spec. Gewicht von 2.1625. Auf  $-15^\circ$  abgekühlt wird es syrupartig zähe, ohne jedoch zu erstarren; bei langsamem Erwärmen im Oelbade fing es bei  $160^\circ$  an, sich unter Bräunung und Entwicklung saurer Dämpfe zu zersetzen. Ich glaube diese Eigenschaften anführen zu sollen, obgleich sie nicht an einer reinen Verbindung beobachtet wurden, weil sie bei der Vergleichung des Mannithexoylens mit isomeren Verbindungen von Nutzen sein können.

261. Max Conrad: Beiträge zur Synthese phenylisirter Fettsäuren  
(Eingegangen am 7. Mai; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Erhitzen von Natriumpropionat, Propionsäureanhydrid und Benzaldehyd hat Perkin<sup>1)</sup> eine Phenylcrotonsäure dargestellt, welche nach den bisherigen Angaben in ihren Eigenschaften vollständig übereinstimmt mit der Säure, welche ich in Gemeinschaft mit W. R. Hodg-

<sup>1)</sup> Ch. Soc. J. 172, 391.