

288. Otto Hecht: Ueber die Oxydationsprodukte des Hexylens aus Mannit.

(Eingegangen am 27. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der bekannten Abhandlung von Chapman und Thorp „Ueber die Beziehungen zwischen den Produkten stufenweiser Oxydation und der Molecularconstitution der oxydirten Körper“¹⁾ findet sich die Angabe, dass β -Hexylen durch Chromsäure zu Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure oxydirt werde. Andere Beobachtungen über die Oxydationsprodukte des Mannit-Hexylens liegen, so viel ich weiss, in der chemischen Literatur bis jetzt nicht vor. Da ich nun bei der vor einigen Jahren ausgeführten Oxydation des secundären Hexylalkoholes aus Mannit und Dulcit, sowie bei der kürzlich vorgenommenen Oxydation des Hexoylens (worüber im vorigen Heft der Berichte S. 1050 Mittheilung gemacht wurde) neben Essigsäure (und Kohlensäure) stets Normalbuttersäure erhalten hatte, so musste ich die letztere auch unter den Oxydationsprodukten des Hexylens vermuthen. Gegenüber den sehr bestimmt lautenden Angaben von Chapman und Thorp konnte nur die Wiederholung des Versuches zu einem entscheidenden Resultate führen.

Die genannten Forscher digerirten das Hexylen mit „mässig verdünnter“ Chromsäurelösung in geschlossenem Robre bei 100°. Ich zog es vor, eine concentrirte Chromsäurelösung zu verwenden und die Reaction am Rückflusskühler bei der Siedetemperatur des Hexylens durchzuführen.

Diese Abänderung des Verfahrens konnte keinen wesentlichen Einfluss auf die Natur der Oxydationsprodukte üben; denn wenn Buttersäure entstand, musste sie sowohl unter den von mir angewandten Verhältnissen wenigstens zum Theil der weiteren Oxydation entgehen und im Destillate aufgefunden werden. In der That erhielt ich als Oxydationsprodukte neben Kohlensäure und Essigsäure Normalbuttersäure.

Folgendes sind die Details des Versuches: 5 Gr. reines Hexylen, welches, wie ich beiläufig bemerken will, unter Normaldruck bei 67.8—68° siedet, wurden mit 23.2 Gr. Kaliumbichromat und 45 Gr. concentrirter Schwefelsäure, welches Oxydationsgemisch mit Wasser bis auf 150 Cc. verdünnt war, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 40 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Während der ganzen Dauer der Reaction zeigte vorgelegtes Barytwasser Kohlensäure-Entwicklung an. Als das Hexylen verschwunden und die Flüssigkeit grün geworden war, wurde mit Wasser verdünnt und unter Ersetzung des verdampften Wassers destillirt. Das schwefel-

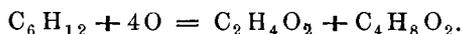
¹⁾ Liebig's Annalen 142, 182.

säurefreie, nach Buttersäure riechende Destillat wurde in 4 Fractionen aufgefangen, aus welchen durch Neutralisiren mit kohlen-saurem Silber und — wenn nöthig — Eindampfen bis zur Krystallisation Salze mit folgendem Silbergehalt dargestellt werden konnten:

1) 56.9 2) 59.8 3) 61.2 4) 63.3 pCt. Ag.

Buttersaures Silber verlangt 55.4, essigsäures 64.7 pCt. Silber.

Die nadelförmigen Krystalle der 4. Fraction zeigten die bekannten Reactionen auf Essigsäure, während die 1. Fraction unter dem Mikroskop die Krystallform des normalbuttersauren Silbers erkennen liess und beim Behandeln mit Chlorcalciumlösung ein Kalksalz lieferte, dessen kalt gesättigte Lösung sich beim Erwärmen trübte. Die Oxydationsprodukte sind demnach Essigsäure und Normalbuttersäure, und die Oxydation verläuft nach der Gleichung



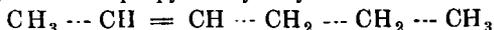
Die Entwicklung von Kohlensäure erklärt sich, wie ich eigentlich der Oxydation des Hexoylens (S. 1050 der Berichte) nachgewiesen habe, aus der weitem Oxydation eines Theiles der Buttersäure.

Verhalten des Hexylens gegen verdünnte Schwefelsäure.

Man könnte geneigt sein, die bei der Oxydation des Hexylens erhaltenen Resultate so zu interpretiren, dass dieses unter der Einwirkung der Schwefelsäure zunächst in secundären Hexylalkohol übergehe, welcher die bekannten Oxydationsprodukte liefern müsste. Indessen habe ich mich durch einen besondern Versuch von der Unzuverlässigkeit dieser Erklärungsweise überzeugt; Hexylen wird durch Schwefelsäure von der angewandten Concentration nicht verändert. 10 Gr. Hexylen wurden mit 90 Gr. Schwefelsäure (1.83 spec. Gew.), welche mit Wasser auf 300 Ce. verdünnt war, in einem Kolben am Rückflusskühler 46 Stunden lang gekocht. Nach dieser Zeit hatte sich das Hexylen in Folge unbedeutender Verharzung etwas gebräunt, jedoch nicht gelöst. Von der Schwefelsäure abgehoben wog es 8.2 Gr. und destillirte nach dem Waschen und Trocknen vollständig zwischen 67.5—69°; im Destillirkölbchen blieben nur wenige Tropfen einer braunen Schmiere zurück. Auch von der gelb gefärbten verdünnten Schwefelsäure wurde ungefähr $\frac{1}{3}$ abdestillirt; das wässrige, nach Hexylen riechende Destillat schied weder für sich, noch auf Zusatz von Kochsalz Hexylalkohol ab; letzterer hatte sich mithin nicht gebildet. Ob bei der Oxydation vielleicht andere intermediäre Produkte auftreten, kann ich nicht angeben; da es mir nur auf die Säuren ankam, habe ich die Reaction bis zu vollständiger Lösung des Hexylens andauern lassen.

Constitution. Nach den vorstehenden Resultaten, sowie nach denjenigen, welche bei der Oxydation des Hexylenglycols erhalten

wurden und in der folgenden Mittheilung angeführt sind, dürfte es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das Hexylen von Erlenmeyer und Wanklyn Normalpropylmethyläthylen oder nach der Formel



zusammengesetzt ist, wonach dem Hexylenbromür und Hexylenglycol folgende Constitutionsformeln zukommen müssen:



289. Otto Hecht und Joseph Munier: Ueber die Oxydationsprodukte des Hexylenglycols aus Mannit.

(Eingegangen am 27. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das zu dieser Untersuchung verwendete Glycol wurde aus (Mannit-) Hexylenbromür theils nach der Methode von Würtz, theils nach der etwas modificirten Methode von Zeller und Hübner dargestellt. Da das letztere Verfahren nicht allen Chemikern, welche es zur Gewinnung von Homologen des Aethylenglycols anzuwenden versuchten, günstige Resultate geliefert hat, so glauben wir die Art und Weise, wie wir dasselbe zur Anwendung brachten, hier angeben zu sollen. Bei einem Versuche wurden 20 Gr. Bromür mit der berechneten Menge von 11.5 Gr. Kaliumcarbonat und 140 Gr. Wasser am Rückflusskühler gekocht und, weil das kohlen saure Kalium allein zu langsam einwirkte, während des Kochens von Zeit zu Zeit einige Cubikcentimeter sehr verdünnte Kalilauge zugefügt ¹⁾. Nach 36 Stunden war nur noch wenig ungelöstes Bromür vorhanden. Es wurde nun Kohlensäure eingeleitet, um etwa noch vorhandenes freies Kali zu binden, von ungelöstem Bromür getrennt, mit Potasche gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt ²⁾, worin das Hexylenglycol bekanntlich löslich ist. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurden 2.5 Gr. reines, in der Nähe von 207^o siedendes Glycol gewonnen.

Die zur Oxydation verwendete Probe war aus den nach beiden Methoden erhaltenen Produkten gemengt und siedete von 203—210^o. Ihre Reinheit wurde durch eine Analyse constatirt.

	Berechnet für C ₆ H ₁₄ O ₂ .	Gefunden
C	61.02 pCt.	60.89 pCt.
H	11.87 -	11.85 -

Das Hexylenglycol wird von Chromsäurelösung schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig angegriffen. Zur Bestimmung der Oxyda-

¹⁾ Während des Kochens nahm die Flüssigkeit einen angenehmen, ätherartigen Geruch an, welcher möglicher Weise von einer Spur als Nebenprodukt entstandenen Hexylenoxydes herrühren mochte.

²⁾ Als wir bei einem ersten Versuch, der Vorschrift von Heller und Hübner folgend, die wässrige Lösung zur Krystallisation eindampften und die Salzmasse