

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 207⁰ siedendes Glycol gewonnen.

Die zur Oxydation verwendete Probe war aus den nach beiden Methoden erhaltenen Produkten gemengt und siedete von 203—210⁰. 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-

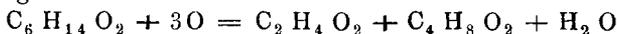
¹⁾ Während des Kochens nahm die Flüssigkeit einen angenehmen, ätherartigen Geruch an, welcher möglicher Weise von einer Spur als Nebenprodukt entstandenen Hexylenoxydes herrühren mochte.

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

tionsprodukte wurden 18.6 Gr. Kaliumbichromat und 34 Gr. Schwefelsäure von 1.83 spec. Gew. mit Wasser bis auf 320 Cc. verdünnt und in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mässig erwärmt, hierauf 5 Gr. Hexylenglycol, in 15 Gr. Wasser gelöst, durch einen Fülltrichter allmählig eingetragen, wobei sich die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzte. Zur Beendigung der Reaction wurde noch 3 Stunden lang gekocht; während dessen entwickelte sich Kohlensäure und machte sich ein starker, an Acrolein erinnernder Geruch bemerklich, welcher offenbar von einem Zwischenprodukt herrührte. Da unser Material zum Studium von intermediären Oxydationsprodukten nicht ausreichte, führten wir die Reaction bis zur vollständigen Lösung der anfangs auftretenden Oeltropfen. Dann wurden die gebildeten Säuren auf die in der vorigen Mittheilung angegebenen Weise fractionirt abdestillirt und in Silbersalze übergeführt, welche bei der Analyse folgende Silbergehalte zeigten:

| | I | II | III | IV | V | VI |
|----|------|------|------|------|------|-----------|
| Ag | 55.9 | 57.2 | 58.1 | 58.6 | 62.9 | 64.2 pCt. |

Buttersaures Silber verlangt 55.4, essigsäures 64.7 pCt. Ag. Die Krystalle der VI. Fraction zeigten vollkommen den Habitus und die Reactionen des essigsäuren Silbers, die der I. Fraction die Krystallform des normalbuttersäuren Silbers und ein daraus bereitetes Calciumsalz die Eigenschaft, beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung auszukrystallisiren. Die Oxydation verläuft mithin nach der Gleichung



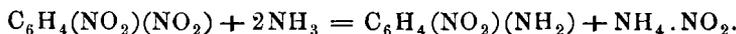
und die beobachtete Kohlensäureentwicklung ist auf Rechnung der weiteren Oxydation eines Theiles der gebildeten Buttersäure zu setzen.

Würzburg, den 23. Mai 1878.

290. Aug. Laubenheimer: Ueber Orthodinitroverbindungen.
(Eingegangen am 27. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Verhalten des Orthodinitrobenzols gegen Ammoniak.

Bei Fortsetzung meiner Untersuchung über Orthodinitroverbindungen habe ich zunächst das Verhalten des Orthodinitrobenzols gegen Ammoniak studirt. Nach meinen früheren Beobachtungen¹⁾ erschien es wahrscheinlich, dass bei Einwirkung von Ammoniak auf Orthodinitrobenzol neben Ammoniumnitrit²⁾ Orthonitranilin entstehen werde:



mit absolutem Alkohol auszogen, erhielten wir nur wenige Tropfen über 100° siedender Flüssigkeit. Vermuthlich hatte sich das Hexylenglycol mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1826.

²⁾ Ebendasselbst XI, 303.