

Die Analysen ergaben:

|   | Berechnet | I.<br>Nach zweimaligem<br>Umkristallisiren im<br>Vacuum getrocknet | II.<br>Nach dreimaligem<br>Umkristallisiren bei<br>105 <sup>o</sup> getrocknet |
|---|-----------|--|--|
| C | 63.16     | 63.43  | 62.91 pCt.   |
| H | 5.26      | 6.16   | 5.44 »   |
| N | 14.74     | —  | 14.60 »  |

Das *o*-Toluylyhdantoïn ist löslich in Alkalien, Ammoniak, heissem Wasser, in Alkohol und heisser Salzsäure, sehr leicht in heissem Alkohol, dagegen schwer löslich in Aether, Eisessig und kalter Salzsäure und unlöslich in kaltem Wasser.

Um die Toluylyhdantoïnsäure darzustellen, wurde das Toluylyhdantoïn in einer kalt gesättigten Lösung von Barythydrat ungefähr zwei bis drei Stunden gekocht. Nachdem die Lösung durch Einleiten von Kohlensäure von dem überschüssigen Baryt befreit war, schied sich aus dem eingengten Filtrat eine Barytverbindung aus, die wiederum aufgelöst und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure vom Baryt befreit wurde. Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung schieden sich nach gehöriger Concentration reichliche Mengen Krystalle aus, die jedoch durch Form, Löslichkeit und Schmelzpunkt als *o*-Toluylyhdantoïn erkannt wurden.

Die Einwirkung von Barythydrat scheint also genau wie in der Phenylreihe die Bildung eines Baryumsalzes zu bewirken, dagegen gelang nicht die Abscheidung der freien Säure.

Nach dem Behandeln des *o*-Toluylyhdantoïns mit alkoholischem Kali gelang es mir nicht, Glycolsäure nachzuweisen, ebensowenig erhielt ich trotz halbständigen Kochens des *o*-Toluylyhdantoïns mit concentrirter Salzsäure Monotoluylyharnstoff, vielmehr schieden sich aus der erkalteten, salzsauren Lösung Krystalle aus, die durch Löslichkeit und Schmelzpunkt als das *o*-Toluylyhdantoïn erkannt wurden. Die Salzsäure hat also eine Spaltung des Toluylyhdantoïns nicht bewirkt.

#### 151. J. Frentzel: Ueber normalen primären Hexylalkohol und Derivate desselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. März vom Verfasser.)

Der normale Hexylalkohol ist bereits des öfteren Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Zuerst haben denselben Franchimont und Zincke <sup>1)</sup> aus dem Oele der Früchte einiger *Heracleum*arten, in denen er in Form des Buttersäureesters vorhanden ist, gewonnen, später

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 163, 193.

wurde er von Lieben und Janecek<sup>1)</sup> durch Reduction der Gährungs-capronsäure dargestellt, und endlich hat Schorlemmer<sup>2)</sup> bei Gelegenheit seiner Arbeit über normale Paraffine den primären Hexylalkohol aus normalem Hexan, allerdings nicht in reinem Zustande erhalten.

In den vorstehenden Arbeiten sind ausser dem normalen Hexylalkohol selbst nur die Halogenderivate (mit Ausnahme des Chlorids), ferner das Acetat und das Capronat desselben genau beschrieben: ich habe daher den Alkohol auf einem neuen Wege angestrebt in der Hoffnung, grössere Mengen dieses Körpers als Ausgangsmaterial für die Untersuchung seiner Derivate zu erhalten.

Ich ging vom Ricinusöl aus, dessen Hauptbestandtheil, die Ricinusöl-säure bei der trocknen Destillation des Oels neben Undecylensäure das Oenanthol ( $C_6H_{13}COH$ ) liefert. Dieser Aldehyd wurde durch Oxydation in die Oenanthylsäure ( $C_6H_{13}COOH$ ) übergeführt und daraus nach der neuen Methode von Hofmann<sup>3)</sup> das Hexylamin dargestellt.

Man verfährt dabei in der Weise, dass man zunächst das oenanthylsaure Ammoniak 5—6 Stunden im Einschussrohr auf 230—250° erwärmt, wobei es unter Wasserabspaltung in Amid übergeht und alsdann das Amid (1 Molekül) durch Einwirkung von Brom (1 Molekül) in alkalischer Lösung (4 Moleküle Alkali in 5procentiger Lösung) in das Amin überführt.

Bei den Versuchen, Hexylamin in Alkohol zu verwandeln, gelang es mir nicht, mit Erfolg ein Verfahren in Anwendung zu bringen, dessen sich Linnemann<sup>4)</sup> in der Aethylreihe bedient hat, und welches darin besteht, dass man salpétrigsaures Amin in Lösung unter allmählichem Zusatz von Säure mehrere Stunden am Rückflusskühler erwärmt, wobei es sich in Stickstoff, Wasser und Alkohol spaltet; ich versuchte deshalb, zum gleichen Resultat durch trockene Destillation des salpétrigsaurenamins zu gelangen. Als ich zu dem Ende eine Lösung von salpétrigsaurem Amin, welches durch Zusammenreiben von Aminchlorhydrat und Silbernitrit und Abfiltriren des Chlorsilberniederschlags erhalten war, auf dem Wasserbade eindampfte, bemerkte ich, noch bevor die Flüssigkeit syrupdick geworden war, eine lebhaftestoffentwickelung; auch konnte die Bildung eines alkoholartigen Körpers wenigstens durch den Geruch constatirt werden. Um also die vorzeitige Zersetzung zu vermeiden, wurde in der Folge stets das Filtrat vom Chlorsilberniederschlage direkt in eine Retorte gebracht und destillirt: auf dem wässrigen, alkalisch reagirenden Destillat schwamm

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 126.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 161, 263.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 752, 762, 977.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 144, 129.

eine Oelschicht, welche nach Zusatz von Salzsäure (zur Bindung der mit übergegangen Base) abgehoben und fractionirt wurde. Die Hauptfraction zwischen 150—160° blieb zur völligen Entwässerung mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit Bariumoxyd in Berührung und siedete alsdann constant bei 155° (corrigirt 157°.3): der Siedepunkt des normalen Hexylalkohols liegt also dem Gesetz von der constanten Siedepunktdifferenz normaler organischer Verbindungen entsprechend 19.2° höher, als der des normalen Amylalkohols. Das specifische Gewicht betrug 0.813 bei 17°. In einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether, also unter —30°, erstarrte der Alkohol zu einer anscheinend amorphen Masse.

Eine Analyse ergab:

|   | Theorie | Gefunden   |
|---|---------|------------|
| C | 70.59   | 69.96 pCt. |
| H | 13.73   | 13.97 »    |

Es wurden auf diesem Wege etwa 40—50 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Ameisensäurehexyläther  $\text{HCO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$  entsteht durch Erwärmen eines Gemisches von Hexylalkohol mit überschüssiger concentrirter Ameisensäure im Einschlussrohr auf 100°. Ueber Chlorcalcium getrocknet stellt der Körper ein farbloses, leicht flüchtiges, nach Aepfeln riechendes Liquidum vom Siedepunkt 146° und dem specifischen Gewicht 0.8495 bei 17° dar.

Die Analyse ergab:

|   | Theorie | Gefunden   |
|---|---------|------------|
| C | 64.61   | 64.60 pCt. |
| H | 10.78   | 10.92 »    |

Natriumhexylalkoholat gewinnt man durch Einwirkung von metallischem Natrium auf den Hexylalkohol in der Form einer weissen, an der Luft zerfliesslichen Masse; mit Benzoylchlorid behandelt geht dieselbe in

Benzoësäurehexyläther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$

über, welcher mit kohlenurem Alkali von Benzoësäure befreit und über Chlorcalcium getrocknet bei 272° (Barometerstand 770 mm) siedete. Der Aether hat das specifische Gewicht 0.99846 bei 17° und riecht deutlich nach Aepfeln.

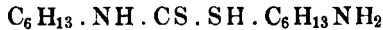
Die Analyse ergab:

|   | Theorie | Gefunden   |
|---|---------|------------|
| C | 75.72   | 75.54 pCt. |
| H | 8.74    | 8.98 »     |

Hexylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$  wurde durch Einwirken von Phosphortrichlorid auf den Alkohol und ferner durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in den siedenden Alkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid

darzustellen versucht. Erst bei dem zweiten Verfahren resultirte eine geringe Menge eines mit grünesäumter Flamme brennenden Körpers, der etwa bei  $130^{\circ}$  siedete, also (annähernd) den Siedepunkt besass, den Lieben und Janecek für ihr Chlorid angeben ( $133^{\circ}$ ). Ebenso wie die genannten Forscher habe auch ich diesen Körper bis jetzt nicht in einer für die Analyse genügenden Menge erhalten können.

Aus dem Hexylamin, welches von Hofmann in der oben erwähnten Arbeit beschrieben ist, wurde zunächst durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff das hexylsulfocarbaminsaure Hexylamin



ein weisser, strahlig krystallisirender Körper, und aus diesem durch Erhitzen bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung der Dihexylsulfoharnstoff  $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_{13})_2$  dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildete der Harnstoff weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $40^{\circ}$ .

Eine Schwefelbestimmung ergab:

|   | Theorie | Gefunden   |
|---|---------|------------|
| S | 13.12   | 13.05 pCt. |

Hexylsenföl  $\text{CS}::\text{NC}_6\text{H}_{13}$  erhielt ich durch Einwirkung von Kupfersulfat auf hexylsulfocarbaminsaures Hexylamin; das zunächst entstehende hexylsulfocarbaminsaure Kupfer wird durch Wasserdampf in Hexylsenföl, Schwefelwasserstoff und Schwefelkupfer zerlegt gemäss der Gleichung



Das Senföl siedet über Chlorcalcium getrocknet bei  $212^{\circ}$  (Barometerstand 758 mm) und zeigt einen deutlichen, an Rettig erinnernden Senfölgernuch.

Die Analysen führten zu folgenden Werthen:

|   | Theorie | Gefunden   |
|---|---------|------------|
| C | 58.74   | 58.48 pCt. |
| H | 9.09    | 9.17 »     |
| S | 22.38   | 21.93 »    |

Zur weiteren Charakterisirung des Senföls wurde daraus durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak der Monohexylsulfoharnstoff  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_{13}$  dargestellt. Aus Alkohol schießt der Harnstoff in weissen, fettglänzenden Blättchen an, welche bei  $83^{\circ}$  schmelzen.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

|   | Theorie | Gefunden   |
|---|---------|------------|
| S | 20.00   | 20.12 pCt. |