

**16. Arthur Michael und Robert N. Hartman:
Zur Konstitution des aus Mannit dargestellten Hexyljodids.**

[Achte Mitteilung: Zur Kenntnis der Anwendung des
Verteilungsprinzips.]

(Eingegangen am 26. November 1906.)

Das durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Mannit gebildete Hexyljodid wurde von seinen Entdeckern Erlenmeyer und Wanklyn¹⁾ in ein Carbinol, dann durch weitere Oxydation in eine Verbindung übergeführt, die für β -Hexylaldehyd gehalten wurde. Hermann Kolbe²⁾ erkannte in seiner epochemachenden Untersuchung über die sekundären Alkohole dieses Carbinol als ein sekundäres Derivat und den vermeintlichen Aldehyd als ein Keton³⁾. Da Erlenmeyer und Wanklyn Essig- und Buttersäure durch weitere Oxydation des Ketons erhielten und Kolbe annahm, daß diese Säuren Abbauprodukte des Äthylpropylketons seien, so war er der Ansicht, daß der Mannit-Hexylalkohol Hexanol-3 sei. Als aber erkannt wurde, daß diese Säuren die Oxydationsprodukte des Methylbutylketons darstellen, wurde dem Körper die Konstitution des Hexanols-2 erteilt. Erst viel später wurde diese Auffassung in Zweifel gezogen. Combes und Le Bel⁴⁾ fanden, daß synthetisch dargestelltes Hexanol-2 beim Stehen mit einer Schimmelpilzkultur eine schwach linksdrehende, dagegen das Hexanol-3, sowie der Mannit-Hexylalkohol, bei gleicher Behandlung eine rechtsdrehende Lösung lieferten. Sie schlossen daher, daß der Mannit-Hexylalkohol vorwiegend aus Hexanol-3 besteht. Diese so interessante Anwendung einer Gärungsmethode zur Ermittlung der chemischen Konstitution eines Körpers fand wenig Beachtung; übrigens war der Schluß zu weitgehend, denn es ist leider noch nicht bekannt, ob nicht etwa die Schimmelpilze auch eine selektive Wahl für die isomeren Hexylalkohole besitzen, und ferner war die Anwesenheit von Hexanol-2 in nicht unbeträchtlichem Verhältnis durch die Entstehung von Buttersäure in reichlicher Menge beim der Oxydation von Hexyl-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 6, 564 [1863].

²⁾ Ann. d. Chem. 132, 115 [1864].

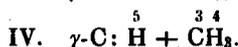
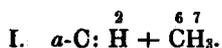
³⁾ Im folgenden Jahre (Ann. d. Chem. 135, 129) veröffentlichten Erlenmeyer und Wanklyn die eingehende Beschreibung ihrer Vernehe. Sie scheinen die Tragweite der Kolbe'schen Untersuchung nicht erkannt zu haben, denn der Körper wurde noch als Hexylaldehyd beschrieben.

⁴⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 7, 551 [1892]. Vergl. Lieben, Ann. d. Chem. 178, 40 Anm. [1875]

jodid, sowie bei der der daraus dargestellten Hexylcarbonsäure schon bewiesen¹⁾).

Zieht man das Verhalten von Propenalkohol resp. Glycerin gegen Jodwasserstoff in Betracht, so läßt sich das des Mannits vom Standpunkt des Verteilungsprinzips²⁾ verfolgen. Die erstere Reaktion führt zunächst zur Bildung von Propenjodid³⁾, dann von Isopropyljodid⁴⁾, die letztere zur sukzessiven Entstehung von Trijodhydrin, Allyljodid, Propenjodid und Isopropyljodid⁵⁾. Die wohl fast vollständige Überführung von Propenjodid in Isopropyljodid entspricht der Entropieregel. Einerseits steht das mittelständige Jod unter dem direkten Einfluß der Methylgruppe, und daher kommt ihm eine viel größere Haftenergie im Molekül zu als dem endständigen Jodatome, welches nur indirekt beeinflußt wird, andererseits ist die Bildungswärme des Isopropyljodids größer als die des Propyljodids⁶⁾.

Zergliedert man nun die isomeren, normalen Hexyljodide in Betreff der Stellung der an Jod gebundenen Kohlenstoffatome gegenüber den übrigen Atomen in den Molekülen, läßt aus den drei Reihen diejenigen Atome weg, die entweder gleichwertig sind oder deren Werte so nahe zusammenliegen, daß dadurch nur geringe Unterschiede in der Entropie der Reaktionen bedingt werden, und vergleicht man das α -Kohlenstoff-, sowie das γ -Kohlenstoff- mit dem β -Kohlenstoffatom, so erhält man folgendes Resultat⁶⁾:



Im 1-Jodhexan (I) und im 2-Derivat (II) handelt es sich daher nicht nur um den großen Unterschied in der Wirkung einer indirekt und einer direct verbundenen Methylgruppe, sondern im ersteren übt die $\overset{6\ 7}{\text{CH}_3}$ -Gruppe sogar einen schwach negativen Einfluß auf das α -C-Atom aus⁷⁾. Man konnte daher mit Sicherheit voraussehen, daß das 1-Jodhexan nur untergeordnet im Reaktionsgemisch auftreten werde. Beim 2- und 3-Jodhexan (III resp. IV) handelt es sich dagegen um den Unterschied in der Wirkung von nur mittelbar verbundenen Atomen: daher sollte bei diesen Körpern das Entstehungsverhältnis

¹⁾ Hecht, diese Berichte 11, 1422 [1878]. Ann. d. Chem. 209, 318 [1881].

²⁾ Diese Berichte 39, 2138 [1906].

³⁾ Malbot, Ann. chim. phys. [6] 19, 345 [1890].

⁴⁾ Wurtz, ibid. [3] 63, 125 [1861].

⁵⁾ Diese Berichte 39, 2140 und 2142 (Regel D) [1906].

⁶⁾ Vergl. diese Berichte 39, 2141 [1906].

⁷⁾ Diese Berichte 39, 2142 (Fussnote 2); Journ. f. prakt. Chem., N.F. 60, 334.

der Jodide viel näher zusammenliegen. Es muss sich aber nicht unbedeutend mehr von 2- als von 3-Jodhexan bilden, denn beim β - im Vergleich zum γ -C-Atom stehen die H-Atome in verhältnismäßig wichtigeren und der negative Kohlenstoff in einer relativ weniger bedeutenden Stellung¹⁾. Die neue Untersuchung der Reaktion lieferte eine Bestätigung der theoretischen Voraussetzung; 1-Jodhexan konnte im Gemisch nicht nachgewiesen werden, während 2- und 3-Jodhexan im Verhältnis von 65—60 pCt. zu 35—40 pCt. gefunden wurden²⁾.

Experimenteller Teil.

Gelegentlich der Bereitung von Hexyljodid aus Mannit wurden die Darstellungsmethoden von Erlenmeyer und Wanklyn³⁾, sowie von Hecht⁴⁾ nachgeprüft. Ebenso wie Domac⁵⁾ fanden auch wir, daß die Anwendung von mehr als zwei Molekülen Jodwasserstoff auf ein Molekül von Mannit, sowie von rotem Phosphor, nur zur Verunreinigung des Reaktionsproduktes führt. Wir fanden es indessen zweckmäßig, auch die Vorschrift von Domac in einigen Details abzuändern:

675 g Jod und 750 g Wasser werden in eine schräg gestellte Kühlerretorte⁶⁾ gebracht und gewöhnlicher Phosphor in kleinen Stücken nach und nach unter Umschütteln zugefügt; durch schwaches Erwärmen am Ende der Operation erhält man eine farblose Jodwasserstoff-Lösung.

275 g dieser Lösung werden in eine nach unten gestellte Kühlerretorte gebracht, deren Tubus mit einer breiten, zweiseitenkligen Röhre versehen wird. Nach Zusatz von 30 g Mannit wird das Gemisch unter gleichzeitigem Durchleiten eines Stromes Kohlendioxyd über freier Flamme mäßig schnell abdestilliert. Vor allem muß für überschüssigen Phosphor gesorgt werden; sobald sich die Gegenwart von freiem Jod zeigt, nimmt man die Flamme weg und setzt Phosphor bis zum Verschwinden des Jods hinzu. Nach dem Erkalten des Retorteninhalts wurde der in die Vorlage mit dem Hexyljodid überdestillierte Jodwasserstoff zurückgegossen, von neuem 30 g Mannit zuge-

¹⁾ Vergl. die Skala des Gesamteinflusses, diese Berichte 39, 2139 [1906].

²⁾ Im vorigen Jahre führte Rasetti (Bull. Soc. Chim. (3) 33, 691) das von Hecht (Ann. d. Chem. 209, 309) aus Mannit-Hexyljodid und Cyankalium dargestellte Hexylecyanid in das Amid über; da es ihm gelang, das Produkt in Methyl-butyl- und Äthyl-propyl-Acetamid zu trennen, wurde geschlossen, daß das Jodid aus einem Gemisch von 2- und 3-Jodhexan besteht. Rasetti hat übersehen, dass wir das Resultat dieser Untersuchung schon vor sechs Jahren (Journ. f. prakt. Chem., N. F. 60, 422) vorläufig mitgeteilt haben.

³⁾ Ann. d. Chem. 135, 130.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 165, 148; 209, 311.

⁵⁾ Monatsh. f. Chem. 2, 309 [1881].

⁶⁾ Diese Berichte 34, 4058 [1901].

setzt und die Operation wiederholt. Mit obiger Quantität von Jodwasserstoff lassen sich nicht mehr als 90 g Mannit mit Vorteil verarbeiten.

Das nach Angabe von Domac¹⁾ weiter behandelte Jodid stellt keineswegs ein reines Produkt dar, sondern muß durch Fraktionierung im Vakuum gereinigt werden. Bei gewöhnlichem Drucke destilliert es stets unter geringer Zersetzung²⁾; es ist auch uns nicht gelungen, ein konstant siedendes Jodid auf diese Weise zu isolieren. Allerdings konnten wir, wie dies Erlenmeyer und Wanklyn²⁾, sowie Hecht³⁾ angeben, einen bei 167° siedenden Teil isolieren, aber bei nochmaliger Destillation dieses Produktes zeigte es sich, daß es einen konstanten Siedepunkt nicht besaß.

192 g des Jodids, welches zwischen 165—170° (763 mm) siedete und der Halogenbestimmung nach in der Zusammensetzung dem Hexyljodid entsprach, gaben bei abermaliger Fraktionierung 65 g zwischen 165—168° und 126 g zwischen 168—170° siedendes Produkt. Die Flüssigkeit ging zunächst mit Jod gefärbt über. Nachdem etwa die Hälfte des Produkts überdestilliert war, kam ein fast farbloses Destillat, ein Verhalten, das auf die Anwesenheit von isomeren Hexyljodiden von verschiedener Stabilität hinweist. Durch Fraktionierung von 325 g des durch Dampf gereinigten Jodids wurden 18 g unter 150° siedendes Öl erhalten, woraus durch weitere Fraktionierung 7 g nicht ganz reines Hexen³⁾ und 4—5 g unreiner Hexylalkohol isoliert wurden. Der höher als 170° siedende Anteil wog 90 g und wurde im Vakuum fraktioniert. Daraus ließen sich zwei annähernd konstant siedende, jodhaltige Flüssigkeiten isolieren, die zwischen 78—84° resp. 138—144° (26 mm) siedeten.

Die Leichtigkeit der Substitution des Halogens in primären Alkylhaloïden ist bekanntlich bedeutend größer als in den isomeren sekundären Verbindungen; dagegen steht die Leichtigkeit der Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Alkenbildung gerade im umgekehrten Verhältnis⁴⁾. In diesen Beziehungen liegt der Grund, daß doppelte Umsetzungen meistens ziemlich glatt bei einem primären Alkylhaloïde ausführbar sind, während die entsprechenden Reaktionen mit den sekundären Derivaten stets von der Nebenbildung eines Alkens in bedeutend grösserem Verhältnisse begleitet sind⁴⁾. Um das relative Verhältnis der Isomeren im Mannit-Hexyljodid zu ermitteln, muss man das Produkt zunächst in Carbinol verwandeln, eine Operation, die von nicht unbedeutender Hexenbildung begleitet ist. Wir versuchten zunächst, diese Ueberführung durch Erwärmung des Jodids mit Silberoxyd und Wasser⁵⁾, dann nach Schorlemmer⁶⁾ durch Erhitzen mit

¹⁾ Monatsh. für Chem. 2, 311 [1881].

²⁾ Ann. d. Chem. 135, 150.

³⁾ Hecht, *ibid.* 165, 150.

⁴⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem., N. F. 60, 409—415.

⁵⁾ Erlenmeyer und Wanklyn, Ann. d. Chem. 135, 138.

⁶⁾ *ibid.* 161, 272.

Kaliumacetat und Eisessig; später Versuche zeigten, dass eine etwas glattere Reaktion auf folgende Weise zu erreichen ist:

Zu einem Brei von 90 g Silberacetat und 33 g Eisessig, der sich in einer aufrecht stehenden Kühlerretorte befand und auf etwa 5° abgekühlt war, wurden durch einen Tropftrichter 110 g Hexyljodid unter Umschütteln tropfenweise zugelassen. Nachdem sich die Reaktion in der Kälte vollzogen hatte, wurde das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das gebildete Hexen dann abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen, der Auszug mit Wasser, dann mit Alkali extrahiert und nach dem Trocknen fraktioniert. Auf diese Weise wurden 18 g Hexen und 42 g zwischen 150—158° siedendes Hexylacetat gewonnen¹⁾.

Nach Verseifung des Acetats durch 24-stündiges Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge wurden 26 g zwischen 136—140° siedender Hexylalkohol erhalten, welcher nach Lieben²⁾ mit Kaliumbichromat oxydiert wurde. Das nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Behandlung mit wenig Phosphorsäureanhydrid³⁾ erhaltene Keton wurde mit Anwendung einer kurzen Hempel'schen Säule zwei Mal fraktioniert, wobei 17.8 g zwischen 124—128° siedendes Keton gewonnen wurden, welches jedoch größtenteils zwischen 125—126.5° überging. Der im Kolben zurückbleibende, höher als 129° siedende Anteil wog nur 0.8 g. Die Verbrennung einer Probe des Hauptanteils gab folgendes Resultat:

0.1418 g Sbst.: 0.3727 g CO₂, 0.154 g H₂O.

C₈H₁₂O. Ber. C 72.0, H 12.0.

Gef. » 71.7, » 12.1.

Zur weiteren Reinigung des Produktes wurden 5 g durch Behandlung mit einer ziemlich konzentrierten Lösung von Semicarbazid in das Semicarbazon übergeführt und dasselbe durch Behandlung mit Schwefelsäure wieder in das Keton zurückgewandelt. Es zeigte sich keine Änderung im Siedepunkt:

0.1732 g Sbst.: 0.4562 g CO₂, 0.1904 g H₂O.

C₈H₁₂O. Ber. C 72.0, H 12.0.

Gef. » 71.8, » 12.2.

Diese Produkte wurden nun nach der Semicarbazidmethode analysiert⁴⁾:

¹⁾ Es sind mithin etwa 40 pCt. des Jodids in Hexen verwandelt worden.

²⁾ Ann d. Chem. 150, 118 [1869].

³⁾ Vergl. diese Berichte 39, 2 51 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte 39, 2146 [1906].

I. Reines Hexanon-2.

II. Gemisch von 0.1913 g Hexanon-2 und 0.1144 g Hexanon-3; d. h. 62.6 pCt. an ersterer Verbindung.

III. Bei 124—128° siedendes Ketongemisch.

IV. Das gleiche Gemisch wie III.

V. Bei 124—128° siedendes Ketongemisch, welches vorher der Semicarbazidbehandlung unterworfen war.

VI. Das gleiche Gemisch wie V.

Versuch	Menge Substanz g	Gewicht an Semicarbazon g	pCt. an Hexanon-2
I	0.3051	0.3375	100.0
II	0.3057	0.2208	65.1
III	0.3048	0.2037	60.4
IV	0.3054	0.2097	62.1
V	0.3052	0.2150	63.7
VI	0.3057	0.2095	61.9

Um zu ermitteln, ob das Mannit Hexyljodid auch primäres Jodid enthält, wurden 5 g des Carbinolgemisches längere Zeit bei Zimmertemperatur mit der Kaliumbichromat-Schwefelsäure-Mischung geschüttelt, und durch Behandlung mit Dampf sowohl aus der neutralisierten, als aus der wieder angesäuerten Flüssigkeit zunächst das Keton und dann die entstandenen organischen Säuren isoliert. Da bei dieser Behandlungsweise der zunächst gebildete Hexanaldehyd völlig in Capronsäure verwandelt wird, während sich die Hexanone ziemlich stabil erweisen¹⁾, so müsste sich die Anwesenheit des Hexanols-1 im Carbinolgemisch durch den Metallgehalt des aus der gewonnenen Säure dargestellten Silbersalzes erkennen lassen. Derjenige Teil der Hexanone, welcher der Oxydation unterliegt, führt zu einem Gemisch gleicher Teile von Essig- und Butter- sowie von Propionsäure; das daraus gebildete Silbersalz sollte daher den prozentualen Gehalt des Silberpropionats zeigen.

0.3715 g Silbersalz: 0.2205 g Ag.

$C_3H_5O_2$ Ag.	Ber.	Ag	59.64.
$C_6H_{11}O_2$ Ag.	»	»	48.16.
	Gef.	»	59.36.

¹⁾ Diese Berichte 39, 2156 [1906].

Wenn auch dieses Resultat nicht auf die Anwesenheit von primärem Hexylcarbinol im Gemisch mit Sicherheit schließen läßt, so gestattet es doch den Schluß, dass dieses Produkt jedenfalls nur in sehr untergeordneter Menge auftritt¹⁾.

Tufts College, Mass., U. S. A.

17. O. Döbner: Über die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe und ihre Umwandlung in cyclische Kohlenwasserstoffe.

[Dritte Mitteilung.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

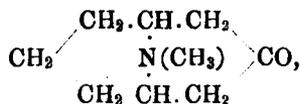
(Eingegangen am 28. November 1906.)

Cyclooctadien und Tricyclooctan

In der ersten Mitteilung²⁾ über die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe und die aus ihnen entstehenden cyclischen Kohlenwasserstoffe habe ich für den aus β -Vinylacrylsäure, $\text{CH}_2\text{:CH.CH:CH.COOH}$ durch Erhitzen mit entwässertem Bariumhydroxyd entstehenden Kohlenwasserstoff, C_8H_{12} , den ich als Cyclooctadien bezeichnete, zwei Formeln in Betracht gezogen, nämlich die Formeln:



Ich ließ die Frage offen, welche der beiden Formeln den Vorzug verdiene. Vor kurzem haben nun Willstätter und Veraguth³⁾ aus dem in der Rinde des Granatbaums (*Punica granatum*) enthaltenen Alkaloid Pseudopelletierin:



nach dem A. W. Hofmann'schen Verfahren der durchgreifenden Methylierung einen Kohlenwasserstoff von derselben empirischen Formel C_8H_{12} erhalten, welchem sie ebenfalls den Namen Cyclooctadien geben.

¹⁾ Der Umstand, daß etwa 40 pCt. des in Arbeit genommenen Gemisches der Hexyljodide in Hexen verwandelt wurden, zeigt, daß das ermittelte Verhältnis von Hexanon-2 zu Hexanon-3 die Mengenverhältnisse, in welchen 2- und 3-Jodhexan entstehen, nur annähernd richtig darstellt.

²⁾ Döbner, diese Berichte 35, 2129 [1902].

³⁾ Willstätter und Veraguth, diese Berichte 38, 1975 [1905].