

# Die Einwirkung von Wasser auf Hexylenbromid (aus Mannit)

von

**Heinrich Klarfeld.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Im Anschluß an die Untersuchungen von Carius,<sup>1</sup> Linnemann,<sup>2</sup> Niederist,<sup>3</sup> Hochstetter<sup>4</sup> über das Verhalten der Halogenverbindungen der Olefine gegen Wasser und speziell im Anschluß an die Arbeit von Hecht<sup>5</sup> über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Hexylenbromid, wobei Hexylenglykol entstehen soll, habe ich auf Wunsch des Herrn Hofrates Lieben die Wirkung von Wasser auf Hexylenbromid untersucht.

Das zu der vorliegenden Untersuchung verwendete Bromid ist von Erlenmeyer und Wanklyn, welche es aus Mannit über Hexyljodid und Hexylen erhalten hatten, zuerst beschrieben worden. Zur Darstellung einer größeren Menge des Ausgangsmaterials bediente ich mich der bequemeren Vorschrift von Hecht.<sup>6</sup> Mannit wurde mittels JH und rotem Phosphor in Hexyljodid umgewandelt und wurde durch Behandlung mit alkoholischem Kali in Hexylen übergeführt,

---

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 131, 132.

<sup>2</sup> Ebenda, 161, 58.

<sup>3</sup> Ebenda, 196, 349.

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie.

<sup>5</sup> Berl. Ber., 11, 1423.

<sup>6</sup> Liebig's Annalen, 209, 311.

welches bei 68 bis 70° übergang. Das erhaltene Hexylen wurde in einer Kältemischung mit berechneter Menge Brom versetzt; das Bromierungsprodukt wurde mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge bei 17 mm Druck bei 89 bis 95° übergang. Nochmals destilliert bei 17 mm Druck ging es fast vollständig bei 91° über.

Das so erhaltene Bromid wurde nun mit Wasser auf folgende Weise behandelt. 15 g Bromid und 90 g Wasser wurden in Einschmelzröhren 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden in den Röhren zwei Flüssigkeitsschichten vorgefunden: die obere, wässrige Schichte war klar und fast farblos, die untere, etwas dunkel gefärbte bestand zum größten Teil aus unangegriffenem Bromid.

Beim zweiten Versuch erhitze ich das Gemisch 6 Stunden lang auf 180°. Jetzt war das Bromid fast vollständig verschwunden und auf der unteren, klaren, wässrigen Schichte schwamm festes dunkles Harz. Da die Temperatur von 180° offenbar zu hoch war, wiederholte ich den Versuch mit 20 g Bromid und 120 g Wasser, indem ich das Gemisch 9 Stunden lang auf 160 bis 170° erhitze. Nach dem Erkalten waren in den Röhren zwei Schichten vorhanden; eine schwerere, klare, wässrige und eine leichtere, dunkelbraun gefärbte, leicht bewegliche, welcher festes Harz in geringer Menge beigemischt war. In den Röhren herrschte kein Druck. Da im vorliegenden Falle die Entstehung von Capronaldehyd nicht ganz ausgeschlossen war, wurde eine Reaktion mittels Silberlösung nach Tollens mit beiden Schichten vorgenommen, jedoch resultatlos.

Der Inhalt der Röhren wurde in einen Kolben entleert und destilliert. Das Öl des Destillates wurde von der wässrigen Schichte getrennt und getrocknet; es wog 5 g. Da diese Menge zur weiteren Untersuchung zu klein war, wiederholte ich den Versuch mit 26 g Bromid, wobei ich 7 g des Öls erhielt.

Die bei der Destillation des Öls erhaltene erste Fraktion ging bei nochmaliger Destillation vollständig bei 68 bis 70° über. Der Körper war frei von Brom und lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

Verbrennung I: 0·0960 g Substanz ergaben 0·3008 g CO<sub>2</sub> und 0·1246 g H<sub>2</sub>O.

Verbrennung II: 0·107 g Substanz ergaben 0·3349 g CO<sub>2</sub> und 1386 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
C . . . . .	85·43	85·52	85·72
H . . . . .	14·42	14·38	14·28

Nun wurden 0·730 g des Körpers in einer Kältemischung bei —20° bromiert. Verbraucht wurde für diese Menge 1·51 g Brom, berechnet für Hexylen 1·39 Br. Das erhaltene Produkt wurde mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und bei 17 mm Druck destilliert; das ganze bis auf Spuren Harz ging bei 90 bis 91° über. Bei Atmosphärendruck siedete das Destillat unter geringer Zersetzung bei 192 bis 196°, während Erlenmeyer und Wanklyn für das Hexylenbromid den Siedepunkt 195 bis 197° angeben.

Um zu entscheiden, ob nicht das entsprechende Acetylen, Butylacetylen vom Siedepunkt 68 bis 70° dem Kohlenwasserstoff beigemischt war, habe ich sein Verhalten mit alkoholisch-ammoniakalischer Silberlösung untersucht; es entstand kein Niederschlag von Acetylsilber.

Die Zusammensetzung, der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes und seines Bromides sprechen dafür, daß die erste Fraktion aus Hexylen bestand.

Der höher siedende Teil des durch Einwirkung von Wasser erhaltenen Öls ging nach mehrmaligem Umdestillieren bei 122 bis 128° über.

Da das Produkt nicht bromfrei war und eine Verbindung mit Natriumbisulfit gab, habe ich, um den Körper rein und bromfrei zu erhalten, ihn in Natriumbisulfitverbindung übergeführt. Ich habe zu diesem Behufe die Flüssigkeit mit frisch bereiteter Natriumbisulfitlösung geschüttelt, bis das Gemisch zu einem Kristallbrei erstarrte; nachher filtrierte ich die

Kristalle ab, wusch sie mit Natriumbisulfitlösung, hierauf mit Alkohol und Äther, um die Kristalle vom etwa anhaftenden Bromid zu befreien, trocknete im Vakuum über Schwefelsäure, löste sie in Wasser, wobei sich das Keton zum Teil schon abschied und versetzte die Lösung mit verdünnter Sodalösung, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden war. Der ausgeschiedene Körper wurde getrocknet und destilliert; er ging bei 124 bis 128° über. Da er bromfrei war, wurde er der Analyse unterworfen, wobei sich folgende Resultate ergaben:

Verbrennung I: 0·1088 g Substanz ergaben 0·2866 g CO<sub>2</sub> und 0·1140 g H<sub>2</sub>O.

Verbrennung II: 0·1296 g Substanz ergaben 0·3412 g CO<sub>2</sub> und 0·1384 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
C . . . . .	71·84	71·80	72
H . . . . .	11·64	11·86	12

Nun war noch zu entscheiden, ob Methylbutylketon oder Äthylpropylketon oder ein Gemisch von beiden vorlag. Nach den Angaben Popoff's<sup>1</sup> gibt das Äthylpropylketon selbst bei anhaltendem Schütteln mit Natriumbisulfitlösung keine kristallinische Verbindung; erst nach dem Erkalten eines warmen Gemisches erhält man schuppenartige Kristalle, welche abfiltriert und ausgepreßt auch bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleiben, läßt man sie mit der Mutterlauge stehen, so gehen sie wieder in Lösung über. Ich war anfangs der Meinung, daß ich, da aus der Mutterlauge von der Natriumbisulfitverbindung sich beim Neutralisieren mit Soda nichts abschied, mit dem reinen Methylbutylketon zu tun habe, was ich dadurch bestätigt glaubte, daß das Keton, mit Jod und Kalilauge behandelt, reichlich Jodoform bildete. Um nun vollständige

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 161, 291.

Sicherheit zu erlangen, habe ich die Jodoformreaktion quantitativ ausgeführt, mich der auf die Lieben'sche Reaktion gegründeten Methode von Krämer<sup>1</sup> bedienend. Eine abgewogene Menge des Ketons wurde in einem Eudiometerrohr, das mit einem geschliffenen Stöpsel versehen war, mit wenig reinem Methylalkohol, der keine Jodoformreaktion gab, dann mit einem großen Überschuß von Jod und tropfenweise mit Kalilauge bis zur Entfärbung versetzt.

Nachher wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt und mit soviel Äther tüchtig durchgeschüttelt, daß nach dem Abstehen die Ätherschichte 10 *cm* betrug. Nachher wurden 5 *cm*<sup>3</sup> von der Ätherschichte in ein gewogenes Glasschälchen abpipettiert und nach dem Verdunsten des Äthers wurde das Jodoform nach dreistündigem Stehen über Schwefelsäure gewogen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0·426 *g* Substanz ergaben 0·427 *g* Jodoform.

II. 0·1855 *g* Substanz ergaben 0·1885 *g* Jodoform.

In 100 Teilen:

Methylbutylketon	Äthylpropylketon Berechnet
25·41	74·59
25·91	74·09

Dieses Resultat berechtigt zu dem Schlusse, daß der Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_{12}O$  ein Gemisch von Methylbutyl- und Äthylpropylketon ist. Aus vorstehender Arbeit ergibt sich, daß, wie vorauszusehen war, Hexylenglykol keineswegs das einzige Produkt der Einwirkung von Wasser auf das aus Mannit bereitete Hexylenbromid ist. Vielmehr können im Sinne von Lieben's Darlegungen<sup>2</sup> auch Methylbutylketon, Äthylpropylketon aus dieser Reaktion hervorgehen. Ob Glykol oder ob die Ketone Hauptprodukt der Reaktion sind, wird von den Umständen des Versuchs (Menge des zugesetzten

<sup>1</sup> Berl. Ber., 13, 1000.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1902, p. 60.

Wassers, Höhe der Temperatur) abhängen, wie dies in Lieben's Abhandlung hervorgehoben ist.

---

Zum Schlusse erachte ich es als angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Lieben, wie auch Herrn Dr. Pomeranz für die Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---