

337. Arthur Michael und Robert N. Hartman:
Zur Constitution des aus Mannit-Hexen dargestellten
Hexylalkohols.

[Zweite Mittheilung: Zur Kenntniss der Anwendung des
 Vertheilungsprincips.]
 (Eingegangen am 2. Juni 1906.)

Der aus Mannit-Hexen durch Wasseraddition vermittelst Schwefelsäure gewonnene Hexylalkohol wurde zuerst von Erlenmeyer und Wanklyn¹⁾ und später von Hecht²⁾ untersucht. Da angeblich bei der Oxydation nur Essig- und Butter-Säure entstanden³⁾), wurde er als Hexanol-2 angesehen. Aus demselben Grunde, wie er in der vorhergehenden Mittheilung über den Additionsverlauf am Hexin 2 entwickelt wurde, müsste es sich analog in diesem Falle um ein Gemisch des 2- und 3-Carbinols handeln, in welchem Ersteres in grösserem Mengenverhältnisse vorhanden wäre. Bei der experimentellen Neuarbeitung dieser Frage wurde das Reactionsproduct durch gemässigte Oxydation in das Keton verwandelt und dieses nach der Semicarbazidmethode quantitativ untersucht. Das Resultat war, dass der Hexylalkohol zu etwa 77 Theilen aus Hexanol 2 und zu 23 Theilen aus Hexanol-3 bestand³⁾.

In Betreff der Anwendung des Vertheilungsprincips besitzt dieses Ergebniss noch ein weiteres Interesse, denn vergleichsweise ist die bei der Ueberführung von Hexin-2 in das betreffende Ketongemisch zu Stande kommende Entropie bedeutend grösser als die, welche beim Uebergang von Hexen-2 in das entsprechende Carbinolgemisch erzeugt wird⁴⁾). Das experimentelle Resultat, dass die Bildungsverhältnisse der Isomeren in ersterer näher (55 pCt. des 2- zu 45 pCt. des 3-Derivats), als in der letzteren Reaction zusammenliegen, steht daher mit der theoretischen Voraussetzung völlig in Uebereinstimmung.

¹⁾ Ann. d. Chem. 135, 141 [1865]. ²⁾ Ibid. 162, 151 [1872].

³⁾ In allen Fällen, wo Gemische von Fettsäuren entstehen, führt die so häufig angewandte Oxydationsmethode höchstens zum Beweis der Bildung der Säuren vom niedrigsten und höchsten Kohlenstoffgehalt; ob sich nebenbei Säuren der mittelständigen Kohlenstoffreihen bilden, lässt sich kaum nach diesem Verfahren mit Sicherheit nachweisen. Leider hat man seit vielen Jahren fest geglaubt, dass man auf diese Weise ein vollkommenes Bild von dem Verlauf gewisser Reactionen bekäme, sowie sie als Beweis für die Einheitlichkeit der Reactionsproducte benutzt, wodurch eine nicht unerhebliche Anzahl von Trugschlüssen in die Literatur hineingekommen sind. Auf einige derselben soll im Laufe dieser Untersuchungen noch aufmerksam gemacht werden.

⁴⁾ Dieser Fall ist unter B (S. 2140) einzureihen.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Hexens aus Mannit-Hexyljodid¹⁾ fanden wir es zweckmässig, die von Hecht²⁾ angegebene Vorschrift etwas abzuändern:

100 g zwischen 168—169° siedendes Jodid wurden mit einer Lösung von 75 g Kalhydrat in 150 g Alkohol drei Stunden lang gekocht und das Product so lange abdestillirt, als noch Hexen mit dem Alkohol überging. Das Destillat wurde mit ziemlich viel concentrirter Calciumchloridlösung versetzt, der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff mit Wasser ausgeschüttelt, dann über Calciumchlorid und zuletzt über wenig Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Nach zweimaligem Fractioniren mit kurzer Hempel'scher Säule³⁾ wurden 23 g des von 67.5—68° siedenden Hexens (corr. 755 mm) gewonnen, dessen specifisches Gewicht bei 20° zu 0.6816 gefunden wurde.

Zur Ueberführung des Hexens in das Carbinol haben wir zunächst nach den Angaben von Erlenmeyer und Wanklyn⁴⁾, sowie von Hecht⁵⁾ gearbeitet; wir fanden aber, dass das Reactionsproduct stets mit einer schwefelhaltigen Verbindung verunreinigt war, die sehr hartnäckig dem Carbinol anhaftete, und daraus selbst nach zweimaliger Behandlung mit Dampf nicht völlig entfernt wurde. Das beste Resultat erzielten wir auf folgende Weise:

24 g des Hexens wurden in kleinen Portionen unter Schütteln im gleichen Volumen 87-prozentiger Schwefelsäure gelöst, wobei durch Abkühlung dafür gesorgt wurde, dass die Temperatur des Gemisches nicht über 20° stieg. Das Product wurde in die zehnfache Menge Wasser gegossen und das Gemisch eine Stunde am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Der durch Behandlung mit Dampf gewonnene Alkohol wurde nochmals mit Dampf überdestillirt, zunächst über gesmolzenem Kaliumcarbonat und dann wegen seiner Neigung, Spuren von Wasser sehr hartnäckig zurückzuhalten, zwei Wochen über wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet. Beim Fractioniren wurden einige Gramm unveränderten Hexens zurückgewonnen und 19 g des zwischen 135—140° siedenden Alkohols, welcher aber zum grössten Theil zwischen 138—139° überging (corr. 764 mm). Es ist uns nicht gelungen, ein absolut constant siedendes Product zu isoliren; die Analyse stimmte jedoch auf Hexanol:

0.1351 g Sbst.: 0.3492 g CO₂, 0.1690 g H₂O.

C₆H₁₄O. Ber. C 70.6, H 13.7.

Gef. » 70.5, » 13.9.

¹⁾ Wie schon vorläufig mitgetheilt wurde (Journ. für prakt. Chem. N.F. 60, 422), stellt das Mannit Hexyljodid ein Gemisch von 2- und 3-Jodhexan dar; in Folge dessen enthält das daraus gewonnene Aethylenderivat neben wenig Methylpropylacetylen (Welt, diese Berichte 30, 1050 [1897]) auch etwas Hexen-3. Es ist auf verschiedene Weise ohne Erfolg versucht worden, ein einheitliches Hexen-2 darzustellen.

²⁾ Ann. d. Chem. 165, 151 [1873].

³⁾ Diese Berichte 34, 4059 [1901]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 135, 141 [1865].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 165, 151 [1873].

Das Carbinol wurde nach Lieben¹⁾ mit der Kaliumbichromat-Schwefelsäure-Mischung oxydiert, wobei hervorzuheben ist, dass man eine höhere Ausbeute an Keton erzielt, wenn man die Operation auf einmal mit einer kleinen Portion des Carbinols ausführt, und dass Spuren der unoxydierten Substanz dem Keton beigemengt sind, die durch Fractioniren nicht zu entfernen sind. Es ist daher bei solchen Operationen nötig, das Keton auf chemische Weise vom Carbinol zu befreien, was man durch kurze Behandlung des Gemisches mit wenig Phosphorsäureanhydrid erreichen kann, da die Ketone der höheren Fettreihen nur langsam, die Carbinole von diesem Reagens sofort angegriffen werden. Aus 10 g des Oxydationsproductes gingen 0.5 g unter 124° und 9 g zwischen 124—128° (corr. 770 mm) über; von letzterer Fraction siedete der grössere Theil zwischen 126—126.5°.

0.1914 g Sbst.: 0.5077 g CO₂, 0.2130 g H₂O.

C₆H₁₂O. Ber. C 72.0, H 12.0.

Gef. » 72.3, » 12.3.

Man kann schon aus dem Siedepunkt des Productes ersehen, dass es sich nicht um einheitliches Hexanon-2 handelt. Fügt man aber zu dem Letzteren etwa ein Viertel an Hexanon-3 hinzu, so erhält man ein Gemisch von etwa den gleichen Siedepunktgrenzen wie das Reactionsproduct. Auch gelang es selbst durch wiederholtes Fractioniren nicht, eine constant siedende Flüssigkeit aus dem Ketoprodut zu isoliren. 5 g davon wurden vermittelst Semicarbazidacetats in das Semicarbazone übergeführt und dieses durch Behandlung mit Schwefelsäure in das Keton zurückverwandelt. Das gewonnene Oel (4.5 g) zeigte die gleichen Siedepunktsverhältnisse wie vor der Behandlung.

0.1544 g Sbst.: 0.4075 g CO₂, 0.1728 g H₂O.

C₆H₁₂O. Ber. C 72.0, H 12.0.

Gef. » 72.0, » 12.4.

Zunächst wurde das Verhalten des Ketoprodutus gegen Natriumbisulfit untersucht:

8.4 g wurden mit 40 g Bisulfit geschüttelt; das Product verhielt sich nicht wie reines Hexanon-2, sondern der Niederschlag entstand erst nach einiger Zeit und besass keine deutlich ausgebildete, krystallinische Form. Aus dem Niederschlag wurden 6 g, aus seiner Mutterlauge 0.9 g Keton zurückgewonnen.

Die so auf verschiedene Weise gewonnenen Proben wurden nach der Semicarbazidmethode analysirt, und zwar:

I. Reines Hexanon-2.

II. Gemisch von 0.0502 g Hexanon-3 und 0.2001 g Hexanon-2, d. h. 80 pCt. an letzterer Verbindung.

¹⁾ Ann. d. Chem. 150, 118 [1869].

III. Durch Oxydation des Hexanolgemisches erhaltenes, über Phosphorsäureanhydrid getrocknetes Ketoproduct (124—128°).

IV. Dasselbe Ketogemisch wie III, welches jedoch der Semicarbazidbehandlung unterworfen worden war.

V. Aus dem Bisulfitniederschlag gewonnenes Ketogemisch.

VI. Aus der Bisulfitmutterlauge gewonnenes Product.

Zu jedem der Versuche wurden 4 ccm derselben Semicarbazidlösung angewandt, die in der vorangehenden Arbeit benutzt wurde; die Niederschläge wurden mit 3 ccm Wasser gewaschen.

| Versuch | Menge Substanz g | Gewicht des Carbazons g | Procente Hexanon-2 | Schmelzpunkt der Niederschläge |
|---------|---------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------------|
| I | 0.2491 | 0.3018 | 100 | 120—121° ¹⁾ |
| II | 0.2503 | 0.2505 | 82.4 | — |
| III | 0.2498 | 0.2412 | 79.6 | 112—113° |
| IV | 0.2495 | 0.2515 | 80.1 | 112—113° |
| V | 0.2496 | 0.2824 | 93.2 | 114—116° |
| VI | 0.2501 | 0.1551 | 51.2 | 104—105° |

Zieht man in Betracht, dass der gleichzeitig angestellte Versuch (II) mit einer Mischung von bekanntem Gehalt um ca. 2.4 pCt. an Hexanon-2 zu hoch ausfiel, so darf man aus III und IV den Schluss ziehen, dass das durch Oxydation der Carbinole erhaltene Ketongemisch aus etwa 76—77 Theilen des 2 und 23—24 Theilen des 3-Derivats bestand²⁾. Aus V und VI ergiebt sich, dass man mit Natriumbisulfit eine Auffrischung, aber keine Scheidung des Hexanons-2 aus einem Gemisch des 2- und 3-Derivats erzielen kann.

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

¹⁾ Der Schmelzpunkt des Hexanon-3-semicarbazons liegt bei 109°.

²⁾ Dabei wird die theoretisch wahrscheinliche Annahme gemacht, dass kein wesentlicher Unterschied in der Oxydationsleichtigkeit des Hexanons-2 und -3 vorlag. Zur Entscheidung solcher Fragen dürfte sich die kürzlich beschriebene Methode der Oxydation mit Mangansalzen (Lang, Chem. Centralblatt 1906, I, 1065) am besten eignen.