

### 338. Arthur Michael und Harold J. Turner: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Hexan.

[Dritte Mittheilung zur Kenntniss der Anwendung des Vertheilungsprincips.]

(Eingegangen am 2. Juni 1906.)

Das erste Stadium der Einwirkung von Halogen auf normales Hexan besteht in der Bildung »grosser« Halogen-Hexanmoleküle<sup>1)</sup>, dessen Zerfall in 1-, 2-, 3-Halogenhexane entropisch verlaufen sollte. Das relative Verhältniss der bei der Bildung dieser Derivate zu Stande kommenden Entropiezunahme wird durch folgende Factoren bedingt:

1. Durch die relative Polarität der Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atome des Hexans, die offenbar bedeutend positiver bei den Atomen der CH<sub>2</sub>- als bei denen der CH<sub>3</sub>-Gruppe ist. Bei den zwei ungleichwerthigen Arten von CH<sub>2</sub>-Gruppen handelt es sich nur um die Differenz zwischen der Wirkung mittelbar gebundener Atome; sie wird bei den β- und γ-CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die Gruppierung:



dargestellt, wonach auf erstere ein etwas grösserer positiver Einfluss als auf letztere Gruppe ausgeübt wird<sup>2)</sup>.

2. Durch den Umstand, da-s in dem 2- und 3-Halogenhexan das Halogen bedeutend mehr als im 1-Derivat unter den Einfluss positiver Kohlenwasserstoffgruppen kommt. Wenn auch beim 2-Halogenhexan das Halogen einem etwas grösseren positiven Einfluss ausgesetzt ist als beim 3 Halogenhexan, so ist doch bei beiden im Vergleich zu dem 1-Halogenhexan dieser Einfluss weit grösser<sup>3)</sup>.

3. Durch das relative Verhältniss des Energieaufwandes, welcher zur Trennung der verschiedenartigen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome des Hexans nothwendig ist. Der Regel D<sup>3)</sup> und der Scala des Gesamteinflusses<sup>4)</sup> gemäss ist diese Kraftaufwendung bedeutend geringer bei den CH<sub>2</sub>- als bei den CH<sub>3</sub>-Gruppen, während sie bei der β- nur etwas geringer als bei der γ-Methylengruppe ist.

Die Factoren, welche die Wasserstoffsubstitution des Hexans durch Halogen bevorzugen, begünstigen daher die Bildung von 2-, 3- und 1-Monohalogenhexan der Reihe nach; der Theorie entsprechend sollte sich somit das procentuelle Entstehungsverhältniss zwischen den 2- und 3-Derivaten bedeutend mehr als das zwischen dieser und dem 1-Derivat einander nähern.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 4028 [1901].

<sup>2)</sup> Vergl. S. 2141.

<sup>3)</sup> S. 2142.

<sup>4)</sup> S. 2139.

Das Verhalten von Brom gegen Hexan wurde von Schorlemmer<sup>1)</sup> untersucht; dabei wurde nur die Bildung des 2-Bromhexans constatirt. Eine neue Bearbeitung<sup>2)</sup> der Umsetzung zeigte indessen, dass sie dem Vertheilungsprincip entsprechend verläuft, da neben der Bildung von wenig 1- auch die von 2- und 3-Bromhexan und zwar im Verhältniss von etwa 4 : 1 bewiesen wurde.

Bekanntlich wird sogar die Methylgruppe in einem Alkan mit Leichtigkeit von Chlor angegriffen, während sich solche Kohlenwasserstoffe gegen Brom als verhältnissmässig resistent zeigen. Wegen der grösseren potentiellen Energie des ersteren Halogens wurde damals vorausgesetzt<sup>3)</sup>, dass die procentuellen Mengenverhältnisse der entstehenden isomeren Monochlor- viel geringer als bei den Monobrom-Hexanen divergiren müssten).

Dass thatsächlich primäres Chlorhexan in bedeutend grösserem Verhältniss als primäres Bromhexan gebildet wird, geht aus den Untersuchungen von Schorlemmer<sup>5)</sup>, sowie von Michael und Garner<sup>6)</sup> hervor; dem Vertheilungsprincip gemäss muss aber die von Schorlemmer als 2-Chlorhexan angesprochene Flüssigkeit aus einem Gemisch von 2- und 3-Chlorhexan bestanden haben. Die nachstehende Untersuchung der Reaction zeigt in der That, dass deren Verlauf mit der Theorie völlig in Uebereinstimmung steht.

### Experimenteller Theil.

Das Chloriren des synthetisch dargestellten Hexans<sup>7)</sup> wurde in der Weise ausgeführt, dass man das aus reinem Kaliumpermanganat und Salzsäure dargestellte Halogen langsam in den oberen Theil einer Kühlerretorte<sup>8)</sup> einleitete, während der darin befindliche Kohlenwasserstoff im Sieden erhalten wurde. Da bei Zutritt von Sonnenlicht theilweise Verkohlung eintrat, wurde die Operation in diffusem Licht ausgeführt<sup>9)</sup>. Als etwa die Hälfte des Hexans chlorirt war, wurde der nicht angegriffene Kohlenwasserstoff abdestillirt und von neuem auf gleiche Weise behandelt. Zur Aufarbeitung kamen 69 g des chlorirten Productes, welches aus einem dreikugeligen Würtz'schen Kolben, dessen Kugeln mit Glasröhrchen gefüllt waren, zweimal fractionirt wurde. Dabei wurden folgende Fractionen erhalten:

1) Ann. d. Chem. 188, 250 [1877].

2) Michael und Garner, diese Berichte 34, 4036 [1901].

3) Ibid. 4033.

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

5) Ann. d. Chem. 166, 272 [1872]; 199, 141 [1879].

6) Michael und Garner, diese Berichte 34, 4036 [1901].

7) Michael, Amer. chem. Journ. 25, 420 [1901].

8) Diese Berichte 34, 4036 [1901].      9) Ibid. 4058.

116—121° . . .	0.6 g,	137—155° . . .	3.7 g,
121—127° . . .	40.0 »	155—168° . . .	2.4 »
127—131° . . .	9.9 »	168—178° . . .	6.1 »
131—137° . . .	3.7 »	178—200° . . .	4.0 »

Das Hauptproduct der Einwirkung, der zwischen 121—127° siedende Antheil bestand aus Monochlorhexan, während die zwei folgenden Fractionen ein zweifach chlorirtes Product im geringen Verhältnisse enthielten:

0.1832 g bei 127—131° siedender Stbst.: 0.2268 g AgCl. — 0.2152 g bei 131—137° siedender Stbst.: 0.2680 g AgCl.

$C_6H_{13}Cl$ . Ber. Cl 29.4. Gef. Cl 30.6, 30.8.

$C_6H_{12}Cl_2$ . » » 45.7.

31 g der Fraction vom Sdp. 121—127°, die 2- und 3 Chlorhexan gemengt mit wenig 1-Chlorhexan enthielten, wurden mit 29 g wasserfreiem Kaliumacetat und 60 g Eisessig im zugeschmolzenen Rohre zunächst vier Stunden auf 100° und dann 15 Stunden auf 160° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde verdünnt, dann mit fester Soda neutralisirt und mit Aether ausgezogen, wobei 16 g unter 150° und 8.8 g zwischen 150—160° siedenden Productes gewonnen wurden. Da letztere Fraction noch stark chlorhaltig war, wurde sie nochmals mit Acetat und Eisessig erhitzt; nach der Aufarbeitung und abermaligem Fractioniren des gesammten Productes wurden 19.3 g zwischen 150—160° siedenden Hexylacetates erhalten.

Nach Verseifung des Acetats durch 24-stündiges Kochen mit concentrirter Kalilauge und Oxydation des zwischen 130—142° siedenden Alkohols nach der Methode von Lieben<sup>1)</sup> wurden 4.9 g Keton erhalten, welches innerhalb 124—132° siedete und daher keine einheitliche Verbindung sein konnte. Der zwischen 124—130° siedende Theil, welcher aus Hexanon 2 und -3 bestand und bei der Verbrennung Zahlen gab, die gut auf Hexanon stimmten, wurde nach der Semicarbazidmethode in Bezug auf die relativen Mengenverhältnisse der Ketone untersucht.

I. Reines Hexanon-2.

II. Gemisch 0.1347 g von 2- und 0.0795 g von 3-Derivat.

III. und IV. Das zwischen 124—130° siedende Ketongemisch.

Versuch	Menge Substanz g	Gewicht an Semicarbazon g	Procente Hexanon-2	Gefunden pCt.
I.	0.2001	0.1981	100	—
II.	0.2142	0.1272	62.9	60.0
III.	0.1992	0.1063	—	53.9
IV.	0.2000	0.1107	—	56.0

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 150, 118 [1869].

Schorlemmer<sup>1)</sup> schloss aus seinen Versuchen, dass etwa fünf Mal mehr secundäres als primäres Chlorderivat gebildet würde; da er aber eine Fraction anwandte, die nicht höher als bei 130° sott, und das 1-Chlorhexan bei etwa 133°<sup>2)</sup> siedet, so müsste ein Theil desselben in den höher siedenden Fractionen geblieben sein. Wir haben deshalb 7.5 g des zwischen 127–137° siedenden Reactionsproductes durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig in Hexylacetat (5 g) übergeführt und dieses dann verseift. Der gewonnene Alkohol sott zwischen 146–156°, wonach er wesentlich aus Hexanol-1 und -2 bestand. Es wurden 1.6 g von diesem Product in der Weise oxydirt, dass es längere Zeit bei Zimmertemperatur mit der Kaliumbichromat-Schwefelsäure-Mischung geschüttelt wurde, und durch Behandlung mit Dampf sowohl aus der neutralisirten, als aus der wieder angesäuerten Flüssigkeit, zunächst das gebildete Keton und dann die entstandenen organischen Säuren gewonnen. Da wir uns überzeugt hatten, dass sich die Hexanone bei dieser Behandlungsweise als ziemlich stabil erweisen, während der Aldehyd völlig in Capronsäure verwandelt wird, liess sich auf die Gewichtsmengen von Keton und Säure, verbunden mit dem Metallgehalt des Silbersalzes, eine Methode zur annähernden Ermittlung des Verhältnisses von secundärem zu primärem Carbinol begründen. Erhalten wurden 0.3 g Keton und 0.86 g vom Kaliumsalze; letzteres gab ein Silbersalz, welches 50.6 pCt. Silber enthielt. Zieht man in Betracht, dass der Theil der secundären Carbinole, welche zur Säure oxydirt wurde, in ein Gemisch von Essig-, Propion- resp. Buttersäure verwandelt wurde und daher ein Product vom Silbergehalt des Silberpropionats liefern musste, so lässt sich aus den angeführten Versuchesresultaten berechnen, dass das zur Oxydation verwendete Carbinolgemisch etwa 46 pCt. an Hexanol-1 enthielt. Das Verhältniss von primärem zu secundärem Chlorid in der zwischen 127–137° siedenden Fraction muss aber nicht unbedeutend niedriger liegen, da bei der Ueberführung von Chlorid in Acetat das secundäre Product relativ viel mehr als das primäre den Hexanzerfall erleidet. Ein vollkommeneres Bild der ersten Stufe der Einwirkung von Chlor auf Hexan wird erst dann möglich, wenn man entweder eine ziemlich glatte Verwandlung der Chloride in Acetate ausführen oder die relative Betheiligung der drei isomeren Chlorhexane an der Bildung des Hexans ermitteln kann. Es lässt sich aber aus den vorliegenden Versuchen mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass mehr als 10 pCt. des Reactionsproducts aus dem primären Chlorid besteht, und dass etwas mehr 2- als 3-Chlorhexan gebildet wird.

Tufts College, Mass. U. S. A.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 161, 276; 199, 143.

<sup>2)</sup> Lieben und Janacek, *ibid.* 187, 139 [1877].