

## 41. W. H. Perkin jun: Ueber Hexamethylen dibromid.

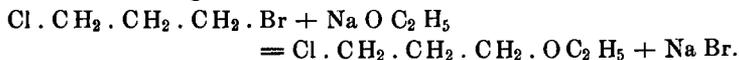
[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Owens College Manchester.]

(Eingegangen am 15. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte (S. 2987) beschreibt Hr. Wassily Salonina eine Darstellungsmethode des Hexamethylen dibromids,  $\text{Br} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_6 \cdot \text{Br}$ .

Vor einiger Zeit habe ich denselben Körper auf etwas andere Weise dargestellt, und ich möchte, um eine Collision zu vermeiden, die Resultate meiner Arbeit kurz angeben.

Lässt man Trimethylenchlorobromid (1 Mol.) auf Natriumäthylat (1 Mol.) in alkoholischer Lösung einwirken, so bildet sich, in einer Ausbeute von etwa 50 pCt. der theoretischen, Chlorpropyläthyläther nach der Gleichung:



Diese interessante Substanz ist ein farbloses, bei  $132-134^\circ$  siedendes Oel, welches, da es Spuren von Brom enthält, keine ganz genauen Resultate bei der Analyse liefert.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ .

Procente: Cl 28.97.

Gef. » » 29.72.

Bei der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf die ätherische oder Benzollösung dieses Aethers entsteht ein hochsiedendes Oel, welches, obschon es noch nicht analysirt worden ist, unzweifelhaft zum grössten Theil aus Hexamethylen glycoldiäthyläther besteht.



Rauchende Bromwasserstoffsäure wirkt bei  $150^\circ$  leicht auf diesen Aether unter Bildung eines schweren Oeles, welches unter 20 mm Druck bei  $135-137^\circ$  siedet und den charakteristischen Geruch der höheren Polymethylen dibromide besitzt.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten, welche mit der Formel des Hexamethylen dibromids annähernd übereinstimmen.

Analyse: Ber. für  $\text{Br}(\text{C}_2\text{H}_5)_6 \cdot \text{Br}$ .

Procente: Br 65.57.

Gef. » » 64.32, 64.57.

Diese Substanz ist unzweifelhaft identisch mit dem Hexamethylen dibromid, welches Wassily Salonina aus dem Hexamethylen glycoldiphenyläther bei der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure erhielt.

In der Hoffnung, das Hexamethylen synthetisch darzustellen, wurde nun die Einwirkung von Natrium auf das Hexamethylen dibromid untersucht.

10 g staubförmiges Natrium wurde in einem Fractionskolben mit reinem *m*-Xylol überschichtet und dann unter Erwärmung eine Lösung von 20 g Hexamethyldibromid in 20 g *m*-Xylol tropfenweise zufließen lassen.

Unter lebhaftem Aufkochen destillirten 7 g eines bei etwa 70 bis 100° siedenden Oeles, welches durch mehrmaliges Fractioniren über Natrium von Xylol leicht getrennt werden konnte.

Schliesslich wurden etwa 3 g einer farblosen, nach Petroleum riechenden Flüssigkeit erhalten, welche bei 77—80° siedete und bei der Analyse Zahlen gab, welche mit der Formel des Hexamethylens annähernd übereinstimmen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}$ .

Procente: C 85.71, H 14.29.

Gef. » » 85.03, » 14.48.

Dieses Product hat ganz dieselben Eigenschaften, wie das Hexamethylen, welches Baeyer<sup>1)</sup> in der letzten Abtheilung seiner klassischen Untersuchungen: »Ueber die Reductionsproducte des Benzols« beschrieben hat und welches bei 79.5° siedet.

Um die Identität der auf so verschiedene Weise dargestellten Kohlenwasserstoffe zu beweisen, war ich im Begriff, die obigen Versuche in grösserem Maassstabe auszuführen. Da aber Hr. Salonina mit ähnlichen Versuchen beschäftigt ist, werde ich die Sache nicht weiter verfolgen.

Ich möchte indessen bemerken, dass ich mir das Studium der Einwirkung des Hexamethyldibromids auf Natriummalonsäureäther reserviren möchte, und hoffe darüber demnächst Mittheilung machen zu können.

#### 42. F. Kehrman: Ueber die Isomerie der beiden Benzoyläther und Methylläther des Chlorchinon-*meta*-oxims.

[Aus dem chem. Labor. der Universität Genf.]

Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

J. L. Bridge<sup>2)</sup> hat aus dem Chlorchinonoxim, welches ich früher<sup>3)</sup> aus Chlorchinon und Hydroxylaminchlorhydrat dargestellt und kurz beschrieben habe, zwei isomere Benzoyl ester erhalten. Er nimmt nun ohne experimentellen Beweis an, dass die Ester structurisomer und Derivate des Ortho- und des Meta-Oxims des Chlorchinons seien, im Sinne der Formeln

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 278, 111.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 79.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (II) 40, 257 und diese Berichte 21, 3315.