

## 312. N. Kursanoff: Ueber Propylhexamethylen.

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Moskau. Abtheilung des Hrn. Prof. W. Markownikoff.]

(Eingegangen am 21. Juni 1901.)

Das Propylhexamethylen ist von mir vor anderthalb Jahren kurz beschrieben worden<sup>1)</sup>. Da in letzter Zeit Paul Sabatier und J. B. Senderens<sup>2)</sup> diesen Kohlenwasserstoff durch Hydrogenisation von Propylbenzol mittels Wasserstoff in Gegenwart von reducirtem Nickel erhalten haben, so halte ich es nicht für überflüssig, Näheres über ihn mitzutheilen.

Ich stelle das Propylhexamethylen durch Einwirkung von Jodzinkpropyl,  $C_3H_7 \cdot Zn \cdot J$ , auf Chlorhexamethylen,  $C_6H_{11}Cl$ , dar. Zur Bereitung von Jodzinkpropyl wurden 200 g Propyljodid mit 400 g Zinkspänen und 10 g Zinknatrium auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf liess ich durch einen Tropftrichter 72 g reines Chlorhexamethylen, erhalten durch Chlorirung von aus kaukasischer Naphta gewonnenem Hexamethylen, in kleinen Mengen hinzulaufen. Die Reaction wurde bei  $55-60^\circ$  durchgeführt; nachdem alles Chlorid hinzugefügt war, steigerte ich allmählich die Temperatur bis auf  $80^\circ$  und erhitzte so lange, bis die Entwicklung der Gase aufhörte. Nach Beendigung der Reaction zerlegte ich das überschüssige Jodzinkpropyl mit Eis und destillirte die sich ausscheidende Kohlenwasserstoffschicht mit Wasserdampf ab. Der gesammelte und getrocknete Kohlenwasserstoff wurde fractionirt. Die niedrigste Fraction ging bei  $81-100^\circ$  über und bestand hauptsächlich aus Hexanaphylen,  $C_6H_{10}$ . Darauf wurde alles, was über  $100^\circ$  siedete, mit einer Mischung von 1 Theil Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure zuerst bei  $0^\circ$ , dann bei gewöhnlicher Temperatur gereinigt. Der von der Salpeterschwefelsäure getrennte Kohlenwasserstoff wurde mit Alkalilauge ausgewaschen, getrocknet und 4 Stunden mit metallischem Natrium gekocht. Bei der darauffolgenden Destillation erhielt ich die Hauptfraction in einer Quantität von 12 g mit dem Sdp.  $155-156^\circ$  (B = 730 mm), die reines Propylhexamethylen von folgender Structur:



darstellt. P. Sabatier und J. B. Senderens geben für ihn den Sdp.  $153-154^\circ$  (corr.) an. Das specifische Gewicht des Propylhexamethylen ist  $D_4^o = 0.7996$ ;  $D_4^{20} = 0.7865$ .

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesell. 31, 161 [2].

<sup>2)</sup> Compt. rend. de l'Acad. des sciences 132, 569.

0.2273 g Sbst.: 0.7132 g CO<sub>2</sub>, 0.2973 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.57, » 14.53.

Dampfdichthebestimmung nach V. Meyer: Gewicht der Substanz = 0.0337 g. — Volumen der verdrängten Luft = 6.4 ccm. — Barometerstand = 751 mm. — Wannentemperatur = 20°.

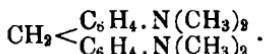
C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>. Ber. 4.36. Gef. (auf Luft bezogene) Dichte: 4.54.

Bei der Einwirkung von Jodzinkpropyl auf Chlorhexamethylen bilden sich, ausser Propylhexamethylen und Hexanaphthylen, in beträchtlicher Menge noch hochsiedende gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Gase, welche sich bei dieser Reaction entwickeln, werden von Brom nicht absorbiert, folglich enthalten sie keine ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe.

**313. Roland Scholl und E. Bertsch: Oxydationswirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Karlsruhe.]  
(Eingeg. am 15. Juni 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Lässt man Knallquecksilber bei 160—170°, also ein wenig unterhalb seines Explosionspunktes, auf Dimethylanilin einwirken, dann entsteht neben einer gelben Base C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> von noch unermittelbarer Constitution und anderen, vorwiegend harzigen, Producten Tetramethyldiamidodiphenylmethan,



Es wird also durch das Knallquecksilber dem Dimethylanilin Methyl entzogen, offenbar in der Form des Formaldehyds, welches mit einem anderen Theile der Base zum Diphenylmethanderivat zusammentritt. Bamberger und Leyden<sup>1)</sup> haben vor Kurzem mitgetheilt, dass sich Dimethylaniliuoxyd beim Erhitzen zum Theil in Tetramethyldiamidodiphenylmethan verwandle, unter vorausgehendem Zerfall in Monomethylanilin und Formaldehyd einerseits, Dimethylanilin anderseits. Es liegt daher die Erklärung unseres Versuches nahe, dass das Dimethylanilin durch das Knallquecksilber zunächst zu Dimethylaniliuoxyd oxydiert worden sei, und dieses sich dann bei der hohen Reactionstemperatur in Tetramethyldiamidodiphenylmethan umgesetzt habe.

Die Absicht, mit der wir das Studium der Einwirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin aufgenommen hatten, nämlich die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 12 [1901].