

kungen sind durch Unregelmäßigkeiten beim Schütteln des Reduktionskolbens und beim Nachfüllen des Gases bedingt.

#### Reduktion von Styrol.

Unter gleichen Bedingungen wie Dihydro-naphthalin haben wir Styrol mit Wasserstoff behandelt. Die Absorption des ersten Moles erforderte 55, die des zweiten aber 515 Minuten.

Das Reduktionsprodukt war Äthyl-cyclohexan vom Sdp. 128° (bei 724 mm), übereinstimmend mit den Angaben von Sabatier und Senderens<sup>1)</sup>.

0.1077 g Sbst.: 0.3362 g CO<sub>2</sub>, 0.1386 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 85.61, H 14.39.

Gef. » 85.71, » 14.30.

Als wir bei einem weiteren Versuche dem Styrol nur die molekulare Wasserstoffmenge zuführten (900 ccm für 3.64 g), enthielt das Reduktionsprodukt nur noch eine Spur Olefin. Durch Ausschütteln mit Sodalösung und Behandeln mit Kaliumpermanganat ließ es sich reinigen, und es verbrauchte dabei weniger als 10 ccm Permanganatlösung. Aufs neue isoliert, war der Kohlenwasserstoff reines Äthylbenzol vom Sdp. 133—134° bei 725 mm Druck.

#### 68. Richard Willstätter und Theodor Wirth: Über Vinyl-acetylen.

[Mitteilung<sup>2)</sup> aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 4. Februar 1913.)

In den Beispielen der Cycloheptene, des Cyclobutens, der Cyclooctene, des Dihydro-benzols und Dihydro-naphthalins hat sich als die beste Methode für die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit empfindlichen Atomgruppen die Spaltung der Ammoniumbasen nach A. W. Hofmann bewährt. Einen großen Fortschritt in der Ausbildung dieses Verfahrens bedeutet die Anwendung sehr niedriger Drucke<sup>3)</sup>, wodurch die Dissoziationstemperaturen der quaternären

<sup>1)</sup> C. r. 132, 566 [1901].

<sup>2)</sup> Die mitgeteilten Versuche sind im Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt worden.

<sup>3)</sup> R. Willstätter und E. Waser, B. 44, 3426 [1911]; R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1464 [1912]; s. ferner die beiden voranstehenden Mitteilungen.

Basen überraschend herabgesetzt werden; dadurch gelingt es, derart empfindliche Substanzen wie Cyclooctatetraen unter Vermeidung von Umlagerungen zu isolieren.

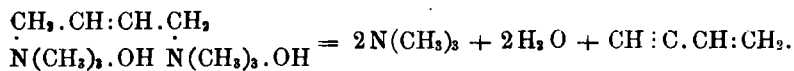
Wir berichten im Folgenden über einen Versuch, das Anwendungsgebiet der erschöpfenden Methylierung auf ein Acetylen, nämlich Vinyl-acetylen, auszudehnen.

Das Vorbild für diesen Fall war die erste erschöpfende Methylierung eines Diamino-paraffins, durch die Willstätter und Heubner<sup>1)</sup> vom Diamino-butan zum Butadien gelangt sind. Sie haben das erforderliche diquaternäre Ammoniumsalz einerseits aus 1.4-Tetramethyldiamino-butan, einem Hyoscyamus-Alkaloid, erhalten, andererseits synthetisch aus Tetramethylen-diamin.

Eben diese Gewinnung des Butadiens<sup>2)</sup> und die analoge des Isoprens<sup>3)</sup> haben bekanntlich praktische Bedeutung erlangt.

Bei der Einwirkung von Dimethylamin in Benzol auf das Dibromid des Butadiens entsteht Tetramethyldiamino-buten, das der um zwei Atome Wasserstoff reicheren gesättigten Base, die Willstätter und Heubner beschrieben haben, ähnlich ist. Wichtig ist es, für solche Substitutionen von Halogen durch die Aminogruppe indifferente Lösungsmittel<sup>4)</sup>, wie Benzol oder Äther, anzuwenden; behandelt man die Bromide mit Dimethylamin oder Trimethylamin, wie es noch häufig geschieht, in alkoholischen Medien, so entstehen neben den Basen reichlich Äther, neben mehrsäurigen Basen Amino-äther, welche die Darstellung reiner Amine und Kohlenwasserstoffe erschweren.

Die aus dem ungesättigten Diamin erhaltene diquaternäre Ammoniumbase liefert bei der Destillation im Vakuum den Kohlenwasserstoff  $C_4H_6$  vom Sdp.  $2.5^\circ$ , ein Isomeres des noch unbekannten Cyclo-butadiens. Die Bildung und Zusammensetzung von Kupfer- und Silbersalz kennzeichnen den Kohlenwasserstoff eindeutig als Vinyl-acetylen, entstanden nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> B. **40**, 3869 [1907].

<sup>2)</sup> In den Referaten über die Geschichte des Butadiens wird diese Arbeit übersehen.

<sup>3)</sup> Elberfelder Farbenfabriken, D. R.-P. 231806; C. Harries, A. **383**, 174 [1911].

<sup>4)</sup> R. Willstätter, A. **317**, 208, 223 [1901]; B. **44**, 3439 [1911]; **45**, 1467, 1469 [1912].

1.4-Tetramethyldiamino-buten,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Von der Reaktion des 1.4-Butadien-dibromids mit Dimethylamin in indifferenten Lösungsmitteln ist bereits eine interessante Anwendung bekannt. In ihren Arbeiten über Cyclobutan-derivate hatten Willstätter und v. Schmädell<sup>1)</sup> und Bruce<sup>2)</sup> beobachtet, daß Cyclobuten nach verschiedenen Bildungsweisen mit einem wechselnden Gehalt von Butadien entsteht. Der cyclische Kohlenwasserstoff ließ sich nun ausgezeichnet vom beigemischten Isomeren befreien, wenn man sein Bromid mit Dimethylamin behandelte. Während Butadien-dibromid sich damit umsetzt<sup>3)</sup>, blieb Dibromcyclobutan unversehrt und lieferte dann mit Zink reines Cyclobuten.

Die Umsetzung des Butadienbromids vom Schmp. 53° mit der Base verläuft in der Kälte. Wir ließen die konzentrierte Benzollösung von 70 g Bromid unter Kühlung in überschüssiges 25-proz. benzolisches Dimethylamin langsam einlaufen. Nach eintägigem Stehen wurde alles Amin mit Salzsäure ausgezogen und aus der vom Benzol abgetrennten sauren Lösung durch Zufließenlassen von konzentrierter Kalilauge und Erhitzen an einem kurzen Rückflußkühler das Dimethylamin abgetrieben. Dann ist das ölig ausgeschiedene Reaktionsprodukt mit Äther isoliert und mit Bariumoxyd getrocknet worden; die Ausbeute betrug 29 g, das ist 62% der Theorie.

Das Diamin ist ein narkotisch riechendes, farbloses, mit kaltem und warmem Wasser mischbares Öl vom Sdp. 171—172° (Th. i. D., 723 mm Druck); unter 17 mm Druck destilliert es bei 65—65.5°.  $D_4^{20} = 0.8198$ .

0.1605 g Sbst. 0.3982 g  $\text{CO}_2$ , 0.1849 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1257 g Sbst.: 22.8 ccm N (19°, 723 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Ber. C 67.53, H 12.76, N 19.71.

Gef. » 67.66. » 12.89, » 19.72.

Die Base gibt ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches Pikrat, das Nadeln vom Schmp. 222—223° bildet und ein schwer lösliches, aus heißem Wasser in schönen Nadeln krystallisierendes Chloraurat (Schmelzpunkt unter Zersetzung 201°).

Ihr Chlorplatinat ist in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und scheidet sich in langgestreckten, rhomboederähnlichen Prismen ab, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 227—228° schmelzen.

<sup>1)</sup> B. 38, 1993 [1905].

<sup>2)</sup> B. 40, 3985 [1907].

<sup>3)</sup> Willstätter und v. Schmädell haben eine kurze vorläufige Angabe über Tetramethyldiamino-buten gemacht, das sie übrigens nicht rein bekommen haben. Sie wird verbessert durch unsere genaue Beschreibung.

Das Dijodmethylat ist in Wasser leicht, in Alkohol sehr wenig, in Chloroform nicht löslich; es krystallisiert aus Weingeist in kurzen Prismen, die sich bei 270° zu bräunen beginnen und sich dann allmählich zersetzen.

Vinyl-acetylen,  $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ .

Die Zersetzung der Ammoniumbase aus 80 g Dijodmethylat wurde so ausgeführt, daß wir ihre verdünnte Lösung tropfenweise in einen auf 13 mm Druck evakuierten und auf 100—120° erhitzten Destillationsapparat einlaufen ließen. Die Destillation dauerte 4 Stunden, im Kolben blieb eine beträchtliche Menge Harz zurück. Die Ausbeute an Vinyl-acetylen betrug nur 1.2 l anstatt theoretisch 4.2 l. Die entwickelten Dämpfe gingen durch eine kaltgehaltene Absorptionsflasche mit verdünnter Schwefelsäure und durch einen Chlorcalciumturm in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage, wo der Kohlenwasserstoff sich als Krystallmasse kondensierte.

Das Vinyl-acetylen schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 729 mm Druck zwischen 2° und 3° destilliert<sup>1)</sup> (Therm. i. d. Flüss. 2—3°, im Dampf 2½°). Das Gas besitzt einen nicht unangenehmen, acetylenähnlichen Geruch; seine Lösung in trockenem Chloroform entfärbt bei Eis-Kochsalz-Kälte Brom nur sehr langsam, bei gewöhnlicher Temperatur rasch; Permanganat wird sofort reduziert.

Wir haben eine unbekannte Menge des Kohlenwasserstoffs verbrannt und erhalten: 0.8150 g  $\text{CO}_2$  und 0.1670 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus diesen Zahlen berechnet sich das Atomverhältnis  $\text{C}_2\text{H}_{1.01}$  anstatt  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Das Vinyl-acetylen bildet ein grünlichgelbes, an der Luft dunkel werdendes Cuprosalz und ein in weißen Nadelchen krystallisierendes Silbersalz, das in überschüssigem Silbernitrat löslich ist und durch Ammoniak daraus gefällt wird. Das Silbersalz verpufft beim Erhitzen, beim Betupfen mit rauchender Salpetersäure explodiert es heftig.

0.2696 g Sbst.: 0.2423 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_3\text{Ag}$ . Ber. Ag 67.89. Gef. Ag 67.64.

<sup>1)</sup> In einem Gefäß mit Rückflußkühler, der mit Kohlensäure-Äther beschickt war; vergl. R. Willstätter und J. Bruce, B. 40, 3986 [1907].