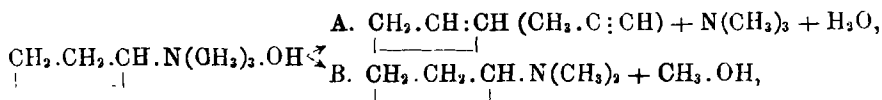


370. N. J. Demjanow und Marie Dojarenko: Cyclopropen.

(Eingegangen am 8. Juni 1923.)

Cyclopropen, das einfachste Glied der cyclischen Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{n-2} , war bis jetzt unbekannt, obgleich es eine interessante Verbindung ist. Versuche anderer Forscher, diese Verbindung zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Freundlers¹⁾ Angabe, beim Erhitzen von pyroschleimsaurem Barium mit Älznatron entstehe ein Kohlenwasserstoff C_3H_4 , der, in Brom geleitet, die Bromide $C_3H_4Br_2$ und $C_3H_4Br_4$ bilde, von denen $C_3H_4Br_4$ verschieden von den Tetrabromiden sowohl des Allylens, wie des Allens sei, ist ungenügend, um seinen Schluß, er habe Cyclopropen erhalten, endgültig zu begründen. Jedenfalls schien es uns wünschenswert, die Arbeit von Freundler zu wiederholen. Wie die weiter unten angeführten Ergebnisse unserer Versuche beweisen, ist es uns gelungen, Cyclopropen nach der Methode von Hofmann durch Zersetzung von Trimethyl-cyclopropyl-ammoniumhydroxyd und das ihm entsprechende Dibromid $CH(Br).CH_2.CH.Br$ in reinem Zustande darzu-

stellen und sein Verhalten zu Brom zu untersuchen, das unbekannte Tetrabromid $CHBr_2.CH_2.CHBr_2$ zu erhalten und zu zeigen, daß sich neben Cyclopropen dabei eine geringe Quantität von Allylen bildet. Es hat sich herausgestellt, daß auch in diesem Falle die Zersetzung der Base nach zwei Richtungen vor sich geht:



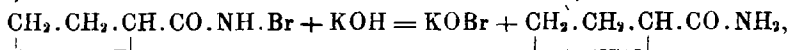
von welchen die Richtung A bei weitem überwiegt. Das neue tertiäre Amin, Dimethyl-cyclopropyl-amin, haben wir auch rein erhalten und einige Derivate desselben dargestellt.

Darstellung der Ausgangsstoffe.

Wir gingen von dem von N. Kischner²⁾ erhaltenen Cyclopropylamin, $CH_2.CH_2.CH.NH_2$, aus, das wir im wesentlichen nach seinen Angaben aus Cyclopropan-carbonsäure dargestellt haben. Hier seien nur einige kleine Abänderungen, die zu etwas besserer Ausbeute führen, mitgeteilt. Zur Trennung des Cyclopropan-carbonsäure-amids vom Ammoniumchlorid wurde das Gemisch im Soxhletischen Extraktionsapparat mit Chloroform ausgezogen. Aus 96 g Cyclopropan-carbonsäure-chlorid entstanden 67 g reines Amid, Schmp. 124.5—126°. Das Amid wurde nach Kischners Angaben in das Amin übergeführt. Von je 20 g Säure erhielten wir etwa 18 g des im Vakuum getrockneten Gemisches von Amin und Ammoniumchlorid. Um das Salz desamins vom Ammoniumchlorid zu trennen, wurde das Gemisch im Soxhletischen Apparat mit absol. Alkohol bearbeitet, wobei in einem Versuche von 17.3 g des Gemisches 13.4 g Aminsatz erhalten wurden, was einer Ausbeute von ungefähr 61% Amin entspricht. In anderen Versuchen war die Ausbeute desamins ungefähr dieselbe. Auf diese Weise wurden 61.3 g Amid verarbeitet, wobei 42.5 g Amin-Hydrochlorid erhalten wurden.

¹⁾ Bl. [3] 17, 611, 614 [1897]. ²⁾ Ж. 37, 304 [1905].

Aus dem Rückstande wurden nach dem Abdestillieren des Amins 17 g Cyclopropan-carbonsäure (Sdp. 178—180° bei 748 mm) zurückgewonnen. Die Ausbeute an Amin ist sonach 87.5% (auf die in die Reaktion getretene Säure umgerechnet). Ob die Säure durch Einwirkung des Alkalis auf das Amid, oder aber auf das Brom-amid entstanden ist, nach der Gleichung:



muß dahingestellt bleiben, doch steht auch diese Möglichkeit mit der Fähigkeit der Brom-amide, analog dem Brom zu reagieren, gut in Einklang.

Die Darstellung des Trimethyl-cyclopropyl-ammoniumjodids und die der Lösung seines Hydroxyds wurde im wesentlichen so ausgeführt, wie es in unseren früheren Abhandlungen³⁾ beschrieben ist.

Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wurde die erkaltete Lösung vom Kaliumchlorid und Kaliumjodid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 60—70° zur Trockne abgedampft. Der getrocknete Rückstand wurde im Soxhlet-Apparat mit absol. Alkohol extrahiert. So wurden von 42.5 g Amin-Hydrochlorid 96 g (vakuum-trocknes) Trimethyl-cyclopropyl-ammoniumjodid erhalten (Ausbeute 93.2%). Analyse und Eigenschaften der reinen, durch Einwirkung von Methyljodid auf Dimethyl-cyclopropylamin erhaltenen Verbindung, sind weiter unten angeführt. Die Überführung des Jodmethylats in die freie Ammoniumbase wurde wie früher ausgeführt und die vom überschüssigen Silberoxyd abfiltrierte und eingeeengte Lösung der Base, in Portionen von je 15—20 g des Jodmethylats, durch Erhitzen zersetzt.

Zersetzung der Base.

Da die Glaskolben stark angegriffen werden und öfters springen, wurde die Zersetzung der Base in einem kleinen Quarzkolben ausgeführt. Der Quarzkolben wurde mittelst Kühlers mit einer gekühlten Vorlage verbunden; an diese wurde ein mit verd. Salzsäure beschicktes Gefäß (um das Amin zu absorbieren) und weiterhin ein leerer Erlenmeyer-Kolben angeschlossen, von dem ein Glasrohr in ein mit wäßriger Chlornatriumlösung gefülltes Gasometer führte. Das Zersetzungsgefäß enthielt einige Stückchen platinierten, porösen Tons und wurde mit der kleinen Flamme eines Teclu-Brenners erwärmt. Die Lösung der Base wurde aus einem Tropftrichter nach und nach zugefügt. In einem Versuche wurde festgestellt, daß die Zersetzung bei etwa 300° stattfindet. Die Versuche zeigten, daß bei hoher Temperatur und rascher Zersetzung die Ausbeuten an Kohlenwasserstoff größer sind und bis zu 60% der Theorie steigen, während bei langsamer Zersetzung die Ausbeute an Aminen sich erhöht, die sich in der Vorlage und in der Salzsäure sammeln. Da sich der Kohlenwasserstoff sehr leicht polymerisiert und oxydiert, muß man ihn vor Licht und Luft schützen (Verdrängung der Luft durch CO₂l).

Untersuchung des Kohlenwasserstoffs.

Bei der Zersetzung des Trimethyl-cyclopropyl-ammoniumhydroxyds konnte die Bildung der Kohlenwasserstoffe Cyclopropan, Allylen und Allen erwartet werden. Von diesen wäre Cyclopropan das primäre Reaktionsprodukt, die beiden anderen wären durch dessen Isomerisation entstanden. Der Kohlenwasserstoff erwies sich als Cyclopropan, dem eine geringe

³⁾ B. 55, 2720 [1922].

Menge Allylen beigemischt war. Beim Durchleiten des Kohlenwasserstoffs durch ammoniakalische Kupferchlorür-Lösung bildete sich ein für Allylen charakteristischer, gelber Niederschlag; doch geht die größte Menge des Kohlenwasserstoffs unabsorbiert hindurch. Der auf diese Weise vom Allylen befreite Kohlenwasserstoff besitzt einen charakteristischen Geruch und brennt mit stark leuchtender, rußender Flamme. Im Gemische von festem Kohlendioxyd mit Äther verflüssigt sich der Kohlenwasserstoff zu einer farblosen Flüssigkeit. Mit Brom reagiert der gasförmige Kohlenwasserstoff äußerst lebhaft, mitunter unter Entflammung und Abscheidung von Ruß. In ebenso mit Allylen ausgeführten Versuchen wurde diese Erscheinung nicht beobachtet. Ausführliches über die Produkte der Umsetzung mit Brom ist weiter unten angegeben. Läßt man den Kohlenwasserstoff durch alkohol. Jodlösung streichen, so bildet sich ein flüssiges Jodür, welches sich beim Aufbewahren bald dunkel färbt. Der Kohlenwasserstoff polymerisiert sich sehr leicht und rasch, besonders bei der Einwirkung direkten Lichtes, und absorbiert begierig Sauerstoff, wobei er sich in eine gelbliche, dicke Flüssigkeit verwandelt. Das Produkt der Polymerisation wurde nach dem Trocknen der Analyse unterworfen, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

0.1783 g Sbst.: 0.5139 g CO_2 , 0.1390 g H_2O . — 0.1841 g Sbst.: 0.5362 g CO_2 , 0.1472 g H_2O .
 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 79.35, H 8.88. Gef. C 78.63, 79.44, H 8.66, 8.88.

Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff für:

C_3H_4 . Ber. 90:10. Gef. 90:9.9, 90:10.06.

Was die Bedingungen der Polymerisation und Oxydation betrifft, so haben die bisher ausgeführten Versuche ergeben, daß sich der Kohlenwasserstoff langsamer polymerisiert, wenn man ihn mit einer großen Menge Luft verdünnt; direktes Licht begünstigt die Polymerisation.

Alles dies weist darauf hin, daß der Vorrat an Energie im Cyclopropen größer ist als in dem ihm isomeren Allylen. Diese Eigentümlichkeit des Cyclopropens läßt sich durch die Annahme erklären, daß das Vorhandensein der Doppelbindung im Cyclopropen-Ring eine beträchtliche Spannung hervorruft. Es ist zu erwarten, daß die Verbrennungswärme des Cyclopropens größer ist als diejenige des Allylens. Das wäre in Übereinstimmung damit, daß die Verbrennungswärme des Cyclopropan größer ist als diejenige des Propylens, entsprechend der Neigung des Cyclopropan, in Propylen überzugehen. Im Gegensatz dazu steht die größere Neigung des Propylens zu Additionsreaktionen. Doch erklärt sich dieser scheinbare Widerspruch dadurch, daß im Cyclopropan die Energie gleichmäßig verteilt ist, während im Propylen die geringere Menge Energie in der Doppelbindung konzentriert ist.

Bromide.

Wegen der sehr großen Energie, mit der der Kohlenwasserstoff mit Brom reagiert, müssen bei der Darstellung der Bromide einige Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden, sonst treten Explosionen ein und der Inhalt des Bromgefäßes wird mit Ruß verunreinigt und verschleudert. Dem kann vorgebeugt werden, wenn man die Luft durch CO_2 verdrängt und auch den Kohlenwasserstoff mit CO_2 verdünnt. Zur Darstellung der Bromide diente der rohe (nicht vom Allylen befreite) Kohlenwasserstoff, den man unmittelbar nach seiner Darstellung in langsamem Strome durch das mit Wasser gekühlte, das Brom enthaltende Absorptionsgefäß streichen ließ.

Auf solche Weise stellten wir (etwa) 28 g gereinigtes und getrocknetes Bromid dar, welches wir der fraktionierten Destillation unter verminder-tem Drucke unterwarfen. Bei der ersten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

I. 41.5–45° bei 20.5–27 mm Druck ca. 19 g, II. bis 130° (Hauptmenge 120–130°) bei 17–27 mm Druck 4.75 g, III. Rückstand ca. 3 g.

Bei der zweiten Destillation erwies sich, daß die erste Fraktion eine reine Substanz ist, die bei 45° (27 mm) siedet, daß die zweite Fraktion ließ sich das bei 121–123° (18.5–20 mm) siedende Bromid abscheiden (etwa 3 g), und aus dem Rückstande erhielten wir das bei 154–156° (19 mm) siedende Bromid. Das erste Bromid ist das dem Cyclopropen entsprechende Dibromid, $\text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr}$, das zweite ist das Tetrabromid des Allylens und das dritte das bis jetzt noch unbekannte Tetrabromid des Cyclopropens.

Cyclopropen-dibromid, $\text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr}$.

Dieses Dibromid stellt eine farblose Flüssigkeit mit angenehmem, süßlichem Geruch dar, die bei 45° (27 mm) und bei 135–136° (743 mm) siedet; Schmp. ca. 0° (–1° bis +1°)⁴. Beim Abkühlen mit Äther und festem CO_2 erstarrt es zu einer weißen, krystallinischen Masse. Es zeigt große Neigung zur Unterkühlung, und wenn man nicht impft, so erstarrt es nur bei starkem Abkühlen mit Äther und Kohlendioxyd, impft man aber, so erstarrt es bereits bei einer Badtemperatur von –4°.

0.4331 g Sbst.: 0.2828 g CO_2 , 0.0788 g H_2O . — 0.4448 g Sbst.: 0.2938 g CO_2 , 0.0810 g H_2O . — 0.1663 g Sbst.: 0.3132 g Ag Br. — 0.2135 g Sbst.: 0.4028 g Ag Br.

$\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$. Ber. C 18.00, H 2.00, Br 80.00.

Gef. » 17.81, 17.98, » 2.02, 2.02, » 80.14, 80.28.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.2796 g Sbst. in 13.32 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig 0.533°. — 0.2250 g Sbst. in 13.32 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig 0.418°.

$\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$. Ber. Mol.-Gew. 200. Gef. Mol.-Gew. 197, 202.

$d_4^{20} = 2.1436$, $d_4^{10} = 2.1241$, $d_4^{20} = 2.1040$; $[n]_D^{20} = 1.5369$.

$\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$. Ber. Mol.-Refr. 29.38. Gef. Mol.-Refr. 29.68.

Verhalten des Dibromids gegen Brom: Um diese Reaktion näher quantitativ zu verfolgen, wurde die Methode angewandt, die G. Gustavson beschrieben hat, und die darin bestand, daß eine Mischung bestimmter und nahezu äquimolekularer Mengen von Kohlenwasserstoff und reinem Brom in kleinen Glasröhrchen eingeschmolzen wurde, nach bestimmter Zeit die Röhrchen in Gefäßen mit gut eingeschliffenen Glasstopfen unter Kaliumjodid-Lösung zertrümmert wurden und die Menge des ausgeschiedenen Jods durch Titrieren mit Thiosulfat bestimmt wurde. Die Versuche ergaben, daß die Reaktion bei diffusem Tageslicht (bei etwa 8–10°) mit außerordentlicher Langsamkeit vor sich geht, und sogar bei direktem Sonnenlicht lange Zeit in Anspruch nimmt, wie es aus folgenden Zahlen zu ersehen ist, in denen die Prozente des freigebliebenen Broms angeführt sind:

Sofort nach der Mischung 100%; in diffusem Tageslichte: nach 5 Tagen 99.09, nach 18 Tagen 98.97, nach 47 Tagen 98.76, nach 127 Tagen 97.77%.

⁴) Der Schmelzpunkt wurde mit einem in das Bromid eingetauchten Thermometer bestimmt.

Ein Röhrchen blieb längere Zeit auf dem Fenster stehen (vom 24. April ab, südliche Seite) und war an sonnigen Tagen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Am 19. Juni war die Mischung blaß-orangefarben und am 24. Juni blaß-gelb geworden. Es war keine Spur Brom vorhanden, und die titrimetrische Bestimmung des HBr zeigte, daß von der angewandten Menge Brom nur etwa 6.6% substituierend eingewirkt haben.

Um die Einwirkung von Brom auf Cyclopropen-dibromid mit dem Verhalten desselben gegen das von Gustavson untersuchte Dichlor-cyclopropan zu vergleichen, rechneten wir die von ihm erhaltenen Werte in der Weise um, daß wir auch hier die ursprüngliche Menge Brom = 100 setzten und das frei gebliebene Brom in Prozenten des ursprünglichen ausdrückten. Es erwies sich, daß nach 5 Tagen 97.7% und nach 20 Tagen 97.2% Brom frei blieben. Man kann also sagen, daß sich beide Verbindungen sehr ähnlich gegen Brom verhalten, und daß Dibrom-cyclopropan bei diffusem Lichte mit Brom sogar etwas schwieriger reagiert als Dichlor-cyclopropan. Die außerordentliche Langsamkeit der Reaktion mit Brom und die Mol.-Refraktion beweisen, daß unser Dibromid Dibrom-cyclopropan ist.

Da über das Verhalten der isomeren Dibromide $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH} \cdot \text{Br}$ und $\text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ gegen Brom keine quantitativen Angaben in der Literatur vorhanden sind und die qualitativen Angaben verschiedener Forscher über das Verhalten dieser Verbindungen gegen Brom nicht übereinstimmen, so hielten wir es für wünschenswert, diese Verbindungen darzustellen und ihr Verhalten gegen Brom quantitativ zu verfolgen. Da aber die Versuche zeigten, daß beide Verbindungen sehr rasch mit Brom reagieren (besonders $\text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$), so konnten wir die Reaktion nicht verfolgen. Obigens war uns auch von früher bekannt, daß beim Durchleiten durch Brom (im Überschuß) sowohl Allylen, wie auch Allen hauptsächlich Tetrabromide bilden.

Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Dibrom-cyclopropan.

Bei der Einwirkung von Zinkstaub und 80-proz. Alkohol auf das Dibromid bei 72–73° entwickeln sich aus 10 g Dibromid etwa 900 ccm eines Kohlenwasserstoffs, der sich als Cyclopropen erwies. Da sich beim Durchleiten durch ammoniakalische Kupferchlorür-Lösung keine Spur des charakteristischen gelben Niederschlags bildete, so ist in diesem Falle Cyclopropen frei von Allylen.

Um zu beweisen, daß das von uns erhaltene Gas Cyclopropen ist, haben wir es in Brom geleitet. Die erhaltenen Bromide wurden der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, wobei es sich erwies, daß sie hauptsächlich aus dem Dibrom-cyclopropan bestehen, das eine geringe Menge des Tetrabromids enthält. Bei der Destillation geht das Bromid (fast vollständig) bei 44–55° (27–32 mm) über und krystallisiert reslos in der mit CO_2 und Äther gekühlten Vorlage aus. Sdp. 135–136° (743 mm, nach Siwoloboff bestimmt).

0.1998 g Subst.: 0.3747 g AgBr.

$\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$. Ber. Br 80.00. Gef. Br 79.81.

Tetrabromide $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_4$.

Das oben erwähnte, bei 121–123° (17.5–20 mm) siedende Bromid stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche in einer Kältemischung (Kochsalz und Schnee) sehr dickflüssig wird und in festem CO_2 zu einer glasigen Masse erstarrt.

0.1866 g Sbst.: 0.3891 g Ag Br. — 0.1838 g Sbst.: 0.3837 g Ag Br.

$C_3H_4Br_4$. Ber. Br 88.87. Gef. Br 88.74, 88.84.

$d_4^{20} = 2.7225$, $d_4^{10} = 2.7011$, $d_4^{21} = 2.6800$; $[n]_D^{21} = 1.617$.

$C_3H_4Br_4$. Ber. Mol.-Refr. 47.11. Gef. Mol.-Refr. 47.00.

Da sich bei der Einwirkung von Zinkstaub und 80-proz. Alkohol bei 72–73° auf dieses Bromid ein Kohlenwasserstoff bildet, welcher sich durch sein Verhalten gegen die ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür (gelber Niederschlag) und Silbernitrat (weiße Nadeln) leicht als Allylen charakterisieren ließ, so ist das bei 121–123° siedende Tetrabromid das Allylen-tetrabromid $CH_3.CBr_2.CHBr_2$. Sein Vorhandensein in dem aus dem rohen Kohlenwasserstoff (aus der Base) dargestellten Bromid beweist, daß das Cyclopropen eine geringe Menge Allylen enthielt. Das bei 154–156° (19 mm) siedende Bromid verwandelt sich in festem CO_2 in eine glasige, feste Masse, zum Unterschied von dem leicht krystallisierenden Tetrabromid des Allens.

0.1629 g Sbst.: 0.3369 g Ag Br. — 0.1671 g Sbst.: 0.3460 g Ag Br.

$C_3H_4Br_4$. Ber. Br 88.87. Gef. Br 88.01, 88.09.

$d_4^{20} = 2.7405$, $d_4^{10} = 2.7213$, $d_4^{21} = 2.702$; $[n]_D^{21} = 1.6225$.

$C_3H_4Br_4$. Ber. Mol.-Refr. 47.11. Gef. Mol.-Refr. 46.99.

Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol unter den oben angegebenen Bedingungen bildet sich in theoretischer Menge der Kohlenwasserstoff. Dieser brennt mit rußender Flamme, gibt beim Durchleiten durch ammoniakalische Kupferchlorür-Lösung nur Spuren eines gelben Niederschlags und reagiert heftig mit Brom unter Bildung von Dibromid und geringen Mengen Tetrabromid. Danach ist das vorliegende Tetrabromid verschieden vom Tetrabromid des Allylens und ist das bisher unbekannte, dem Cyclopropen entsprechende Tetrabromid $CHBr_2.CH_2.CHBr_2$, wie sich auch noch aus Folgendem näher ergibt.

Nimmt man an, daß beim Erhitzen des Trimethyl-cyclopropyl-ammoniumhydroxyds durch dessen Zersetzung alle 3 Isomere C_3H_4 entstehen würden, so konnte man folgende Tetrabromide erwarten:

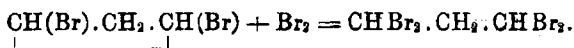
vom Cyclopropen: I. $CHBr_2.CH_2.CHBr_2$ und II. $CHBr_2.CHBr.CH_2.Br$,

vom Allylen: III. $CH_3.CBr_2.CHBr_2$,

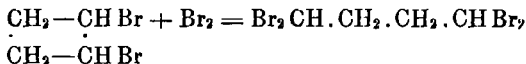
vom Allen: IV. $CH_2(Br).CBr_2.CH_2.Br$.

Von diesen war bis jetzt nur I unbekannt; die Eigenschaften aller anderen sind von denen unseres Bromids verschieden, wie aus der Tabelle (S. 2207) zu ersehen ist. Daraus ist zu schließen, daß unserem Bromid vom Sdp. 154–156° die Formel I zugeschrieben werden muß. Dieser Schluß wird auch dadurch bestätigt, daß die Siedetemperatur in guter Übereinstimmung mit der dafür nach den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten berechneten ist. Diesen Regelmäßigkeiten gemäß siedeten 1. die primären Bromide höher als die entsprechenden sekundären und diese höher als tertiäre, siedeten 2. die Bromide um so höher, je weiter entfernt die Bromatome voneinander sind. Berechnet man nach den Siedetemperaturen bekannter Bromide und nach diesen Regelmäßigkeiten die Siedetemperatur für $CHBr_2.CH_2.CHBr_2$, so findet man ungefähr 160° (18 mm), was mit dem gefundenen Sdp. 156° in guter Übereinstimmung ist.

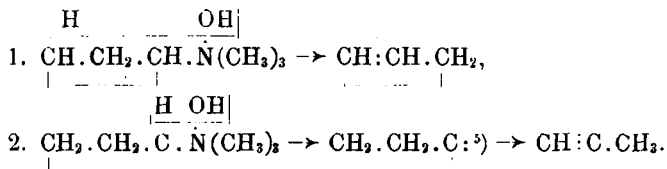
Dieses Bromid hat sich aus Dibrom-cyclopropan im Entstehungszustande bei der Einwirkung des überschüssigen Broms in geringer Menge nach der folgenden Gleichung gebildet:



Seine Bildung aus Dibrom-cyclopropan ist der Bildung von $\text{Br}_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \text{Br}_2$ aus Dibrom-cyclobutan vergleichbar:



Aus der Menge des Allylen-tetrabromids ergibt sich, daß das Cyclopropan ungefähr 10% (eher etwas weniger) Allylen enthält. Dieses ist entweder durch Isomerisation aus dem schon fertigen Cyclopropan oder neben dem letzteren aus der Base während ihrer Zersetzung entstanden:



Um einige Anhaltspunkte über die Entstehung des Allylens zu gewinnen, haben wir Cyclopropan durch ein Al_2O_3 enthaltendes, auf 270–290° erwärmtes Glasrohr langsam hindurchgeleitet. Um Oxydation auszuschließen, haben wir zuvor die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt. Der Kohlenwasserstoff wurde im Gasometer gesammelt. Er bildet in ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung keinen gelben Niederschlag. Isomerisation zu Allylen war also nicht eingetreten. Da aber das Volumen abgenommen hatte und im Rohre ein Naphtha-Geruch zu bemerken war, so deutete das auf Polymerisation.

Dimethyl-cyclopropyl-amin, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Aus 95 g Trimethyl-cyclopropyl-ammoniumjodid erhielten wir 43 g an Hydrochloriden des Dimethyl-cyclopropyl-amins und Trimethylamins (letzteres den bei weitem größeren Anteil bildend). Da Dimethyl-cyclopropyl-amin sehr flüchtig ist, war seine Trennung vom Trimethylamin mit Schwierigkeiten verbunden. Zu dem Zwecke erwärmten wir die mit Atzkali versetzte Lösung der Hydrochloride am Rückflußkühler, trennten nach guter Abkühlung die Basen ab, trockneten sie mit geschmolzenem Kali, erwärmten sie dann im zugeschmolzenen Rohre mit Bariumoxyd bei 40–50° und unterwarfen sie mehrmals sorgfältiger fraktionierter Destillation. Auf diese Weise erhielten wir Dimethyl-cyclopropyl-amin als eine farblose, leichte Flüssigkeit von starkem Geruche, Sdp. 59.8–60.3° (731–732 mm).

0.1550 g Sbst.: 0.4011 g CO_2 , 0.1818 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. C 70.51, H 13.03. Gef. C 70.57, H 13.03.

$d_4^{20} = 0.7644$, $d_4^{15.5} = 0.7497$; $[n]_D^{15.5} = 1.4015$.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. Mol.-Refr. 27.03. Gef. Mol.-Refr. 27.61.

Zur weiteren Charakterisierung des neuen Amins stellten wir einige Salze und das Jodmethylat dar:

Das Platinat ist sehr leicht in Wasser und in verd. Alkohol löslich, wenig in 95-proz. und absol. Alkohol. Es scheidet sich aus wäßrig-alkoholischer Lösung beim Versetzen mit Äther aus. Bei langsamer Krystallisation bildet es lange, glänzende orange-rote Nadeln.

0.2808 g (im Vakuum über Schwefelsäure getr.) Sbst.: 0.2068 g CO_2 , 0.1042 g H_2O . — 0.1399 g (ebenso) Sbst.: 0.0471 g Pt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PtCl}_6$. Ber. C 20.68, H 4.17, Pt 33.65. Gef. C 20.09, H 4.12, Pt 33.66.

⁵⁾ Die intermediäre Bildung solcher Verbindungen mit »zweiwertigen« Kohlenstoffatom nehmen, wie bekannt (zur Erklärung einiger Isomerisationserscheinungen), Nef und später auch Tiffenau und andere an.

Das Pikrat wurde durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Amin und Pikrinsäure erhalten. Dünne, lange Blättchen aus heißem Alkohol. Schmilzt bei 191—192° unter Braunfärbung.

Das Aurat ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heißem sehr leicht löslich.

Das Jodmethylat bildet sich beim Vermischen der alkohol. Lösungen desamins und Methyljodids. Unter starker Erwärmung scheidet sich das Jodmethylat in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen aus. Das mit kaltem Alkohol gewaschene und im Vakuum getrocknete Jodmethylat wurde analysiert.

0.2681 g Sbst.: 0.2766 g AgI. — 0.2987 g Sbst.: 0.3081 g AgI.

$C_6H_{14}N_2$. Ber. J 55.90. Gef. J 55.77, 55.76.

Verschiedene Tetrabromide $C_2H_4Br_4$ und ihre Eigenschaften.

	Formel	Sdp.	bei mm Druck	d	$[n]_D$	Mol.-Refr.
a) Demjanow und Dojarenko (langsames Hindurchleiten von Allylen durch Brom) . .	$CH_3.CBr_2.$ $CHBr_2$	122—123°	19	$d_0^{20} = 2.6835$ $d_0^{10} = 2.6652$	$[n]_D^{10} = 1.6142$	47.06
b) Risseghem ⁶⁾ (Einwirkung von Brom auf $CH_3.CBr.CHBr$) . . .	desgl.	111°	11	$d_0^{17.4} = 2.6661$ $d_0^{10} = 2.7011$	$[n]_D^{17.4} = 1.6148$	47.11
c) Demjanow u. Dojarenko (Durchleiten des Kohlenwasserstoffs aus $CH_2.CH_2.CH.N(CH_3)_3$. OH durch Brom) . .		121—123°	18—20	$d_0^{20} = 2.6804$	$[n]_D^{20.5} = 1.6169$	47.00
a) Demjanow u. Dojarenko (Durchleiten von Allen durch Brom) . .	$CH_2Br.CBr_2.$ $CH_2.Br$	123—125°	17	$d_0^{18} = 2.729$ $d_0^{18} = 2.653$		
b) Lespieau ⁷⁾ (Einwirkung von Brom auf $CH_2.CBr.CH_2.Br$) . .				$d_0^{18} = 2.739$		
a) Mouneyrat ⁸⁾ . . .	$CHBr_2.$ $CHBr.CH_2.Br$	138—140°	17			
b) Lespieau (Einwirkung von Brom auf $CHBr.CH.CH_2.Br$) . .		179—180°	80	$d_0^{18} = 2.76$		
Demjanow u. Dojarenko (Durchleiten des Kohlenwasserstoffs aus $CH_2.CH_2.CH.N(CH_3)_3$. OH durch Brom) . .	$CHBr_2.CH_2.$ $CHBr_2$	154—156°	19	$d_0^{20.4} = 2.7403$ $d_0^{20.4} = 2.7000$	$[n]_D^{20.5} = 1.6225$	46.97

⁶⁾ Bull. Soc. Chim. Belgique 1919, Nr. 12, S. 376.

⁷⁾ A. Ch. [7] 11, 232.

⁸⁾ Bl. [3] 19, 807 [1898].