

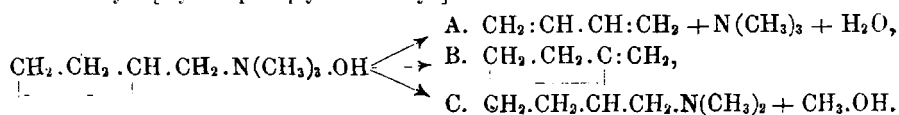
371. N. J. Demjanow und Marie Dojarenko:
Versuch der Darstellung des Methylen-cyclopropane und über
Dimethyl-[cyclopropyl-methyl]-amin.

(Eingegangen am 8. Juni 1923.)

Im Anschluß an unsere Untersuchungen über die Zersetzung der Ammoniumhydroxyde durch Erwärmen und die sich dabei bildenden Produkte wandten wir diese Reaktion auf das Trimethyl-[cyclopropyl-methyl]-ammoniumhydroxyd an mit der Absicht, auf diesem Wege Methylen-cyclopropan darzustellen. Da die semicyclischen Kohlenwasserstoffe mit kleinen Ringen sich nicht leicht darstellen lassen und sich sehr leicht isomerisieren, so war zu erwarten, daß auf diesem Wege auch dieser einfachste semicyclische Kohlenwasserstoff nicht leicht zu erhalten sein werde. Auch bestärkten uns unsere früheren erfolglosen Versuche, diesen Kohlenstoff darzustellen, in unserer Annahme, daß er unbeständig, wenn überhaupt existenzfähig ist.

So hat der eine von uns¹⁾ bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf das aus dem Cyclopropyl-methylalkohol erhaltene Jodid statt des Methylen-cyclopropane Erythron erhalten. Später wurde dieser Versuch von Michiels²⁾, dem unser Versuch wahrscheinlich unbekannt geblieben war, wiederholt. Von 40 g des Jodids ausgehend erhielt Michiels 1 g Kohlenwasserstoff (8% d. Th.) vom Sdp. -3° bis $+1^{\circ}$, aus dem mit Brom $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ entstand. Zwar ist Michiels der Meinung, daß der von ihm erhaltene Kohlenwasserstoff eine cyclische Struktur besitze, läßt nur die Frage unentschieden, ob es Methylen-cyclopropan oder Cyclobuten ist, indem er sich dabei auf den von uns festgestellten Übergang des Cyclopropan-Ringes in den Cyclobuten-Ring bezieht. Die Resultate seiner Versuche lassen sich auch so erklären, daß sich schon während der Reaktion der Cyclopropan-Ring zu offener Kette mit doppelter Bindung isomerisierte.

Da uns die Zersetzung der Ammoniumbasen gute Dienste zur Darstellung der auf anderen Wege schwer zu erhaltenden Kohlenwasserstoffe erwiesen hatte, entschlossen wir uns, diese Reaktion auch zur Darstellung des Methylen-cyclopropane anzuwenden. Aber in diesem Falle erhielten wir sehr wenig des Kohlenwasserstoffes, der größtenteils Erythron darstellte, hauptsächlich verlief aber die Reaktion nach C unter Bildung von Dimethyl-[cyclopropyl-methyl]-amin.



Da das Amin bis jetzt unbekannt war, haben wir es im freien Zustande und auch einige seiner Salze untersucht. Zuletzt wenden wir uns noch den Regelmäßigkeiten bei der Zersetzung der Basen verschiedener Struktur zu.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial diente uns das [Cyclopropyl-methyl]-amin, das wir aus dem entsprechenden Nitril, wie früher beschrieben, dargestellt haben.

¹⁾ N. J. Demjanow, Über das Verhalten von Methyl-trimethylenjodid zu KOH. *Ж.* 35, 375—381.

²⁾ Bl. Soc. Chim. Belg. 24, Nr. 11, 414 [1910].

Aus 67.3 g Nitril wurden 85 g Amin-Hydrochlorid erhalten. Methylierung und Reinigung des Jodmethylats wurden im allgemeinen so ausgeführt, wie in unseren anderen Arbeiten³⁾ angeführt ist. Auch in diesem Falle bedienten wir uns, um das Jodmethylat endgültig vom Kaliumchlorid und -jodid zu trennen, des Soxhlet-Apparates, in dem das Jodmethylat mit absol. Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, extrahiert wurde. Auf diese Weise wurden aus 60 g Hydrochlorid 104.5 g (78% d. Th.) fast farbloses Jodmethylat erhalten. Es wurde wie gewöhnlich durch Wechselwirkung mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd in das freie Trimethyl-[cyclopropyl-methyl]-ammoniumhydroxyd übergeführt. Die Lösung der Base wurde nach dem Abfiltrieren und Einengen durch Erwärmen in einem Glas- oder Quarzkolben zersetzt, in welchem sich einige Stückchen platinirten Tons befanden.

Zersetzung der Base.

Die Zersetzung wurde in dem Apparat ausgeführt, der in unserer Arbeit über Cyclopropen beschrieben ist. In einzelnen Versuchen wurden die Mengen der Base zersetzt, welche 20 g Jodmethylat entsprachen. Die Bedingungen der Zersetzung wurden sowohl betreffs der Art des Erwärmens (bei höherer oder niedrigerer Temperatur), wie auch des Hinzufügens der Base (rasch oder langsam) abgeändert, aber nichtsdestoweniger war in allen Versuchen das Hauptprodukt der Reaktion das tertiäre Amin. Der Kohlenwasserstoff dagegen bildete sich nur in sehr geringer Menge (höchstens 6.5% d. Th.) und bei schwachem Erwärmen nur in Spuren; er wurde in einem mit Chlornatrium-Lösung gefüllten Gasometer gesammelt.

Im (mittels verd. Salzsäure vom Amin befreien und mit Chlorcalcium getrockneten) Kohlenwasserstoff wurde das Verhältnis Kohlenstoff zu Wasserstoff durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt.

C: H. Ber. 7.93:1. Gef. 7.42:1.

Beim Durchleiten durch Brom bildete sich gewöhnlich ein wechselndes Gemisch von flüssigen und festen Bromiden, was darauf hinzuweisen scheint, daß in verschiedenen Versuchen nicht völlig identische Kohlenwasserstoffe sich bilden.

In einem Versuche wurde ein flüssiges Bromid erhalten, aus welchem sich beim Aufbewahren langsam ein krystallinisches Bromid ausschied.

Brom-Gehalt des flüssigen, nicht destillierten und nur getrockneten Bromids.
0.2616 g Sbst.: 0.4740 g Ag Br.

$C_4H_6Br_2$. Ber. Br 74.73. $C_4H_6Br_4$. Ber. Br 85.57. Gef. Br 77.10.

In diesem Versuche wurde also ein Gemisch von Di- und Tetrabromid erhalten, das hauptsächlich (etwa $\frac{2}{3}$) Dibromid enthielt.

In einigen Versuchen bildete sich nur krystallinisches Erythrentetrabromid, $Br.CH_2.CH(Br).CH(Br).CH_2.Br$, Schmp. 117—118°. In einem Versuche, als die Zersetzung der Base in einem Quarzkolben rasch ausgeführt wurde, wurde verhältnismäßig viel (1.2 g aus 20 g Jodmethylat) Bromid erhalten, das teilweise fest und teilweise flüssig war. Das feste konnte auf Grund seiner viel geringeren Löslichkeit in Äther vom flüssigen getrennt werden. Das flüssige wurde in einem Mikro-Destillationsapparat der Destillation unterworfen (Temperatur des Bades zuletzt bis 140°). Bei 5 mm Druck ging ein Teil über, und im Destillationskölbchen blieb ein

³⁾ B. 55, 2720 [1922].

flüssiger Rückstand. Sowohl Destillat wie Rückstand krystallisierten nicht in festem Kohlendioxyd. Die Brom-Bestimmung im Destillat ergab:

0.0891 g Sbst. 0.1518 g Ag Br.

$C_4H_6Br_2$. Ber. Br 74.73. Gef. Br 72.50.

Es liegt hier das Dibromid des Methylen-cyclopropans, $CH_2.CH_2.C(Br).CH_2.Br$, vor. (Das isomere Erythren-dibromid, $Br.CH_2.CH:CH.CH_2.Br$, ist dagegen fest, krystallinisch und besitzt einen zu Tränen reizenden Geruch, was bei unserem Dibromid nicht zu bemerken war.)

Brom-Bestimmung im flüssigen Bromid (dem Rückstande der Destillation):

0.1989 g Sbst.: 0.3987 g Ag Br.

$C_4H_6Br_4$. Ber. Br 85.54. Gef. Br 85.30.

Das feste Bromid schied sich aus heißem Alkohol beim Erkalten in langen Nadeln aus, die bei 118.5° schmolzen.

0.1579 g Sbst.: 0.3160 g Ag Br. — 0.1732 g Sbst.: 0.3475 g Ag Br.

$C_4H_6Br_4$. Ber. Br 85.54. Gef. Br 85.18, 85.38.

Das feste Bromid ist also Erythren-tetrabromid. Das flüssige Tetrabromid ist wahrscheinlich $Br.CH_2.CH_2.CBr_2.CH_2.Br$ und entspricht dem Methylen-cyclopropan. Die Bildung des Erythren-tetrabromids beweist, daß auch bei der Zersetzung des Trimethyl-[cyclopropyl-methyl]-ammoniumhydroxyds eine Isomerisation des Cyclopropan-Ringes stattfindet. Ob die Isomerisation schon während der Zersetzung (über $CH_2.CH_2.CH:CH$;) vor

sich geht oder zunächst entstandenes Methylen-cyclopropan sich isomerisiert, ist noch unentschieden, obgleich wir die erstere Voraussetzung für wahrscheinlicher halten. Jedenfalls ist aus diesen Versuchen zu schließen, daß Methylen-cyclopropan, wenn nicht ganz existenzunfähig, so doch sehr unbeständig ist.

Dimethyl-[cyclopropyl-methyl]-amin.

Das Hauptprodukt der Zersetzung der Base war in diesem Falle das Amin. Die Ausbeute an Amin-Hydrochlorid schwankte in verschiedenen Versuchen von 85—90% der theoretischen. In gewöhnlicher Weise aus dem Salze ausgeschiedenes, sorgfältig getrocknetes Amin wurde der Destillation unterworfen, wobei (aus 18.65 g Amin unter 734.5 mm Druck) folgende Fraktionen erhalten wurden: bis 95° 1.58 g, bei $95-99^\circ$ 3.92 g, bei $99-99.5^\circ$ 12 g.

Die Ausbeute an destilliertem Amin ist 75%. Ein Teil desamins ging mit Äther über und ließ sich aus der ätherischen Lösung mit Salzsäure extrahieren, wodurch die gesamte Ausbeute desamins 85% erreichte. Zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften wurde das Amin einer neuen Destillation unterworfen, wobei die Fraktion $99-99.5^\circ$ (734.5 mm) abgeschieden wurde. Das Amin stellt eine farblose, bewegliche und sehr flüchtige Flüssigkeit dar. Sdp. $99-99.5^\circ$ (734.5 mm), Sdp. $99.5-100.1^\circ$ (742 mm).

0.1594 g Sbst.: 0.4211 g CO_2 , 0.1916 g H_2O . — 0.1613 g Sbst.: 0.1275 g CO_2 , 0.1919 g H_2O . — 0.2271 g Sbst.: 27.9 ccm N (10° , 741.5 mm). — 0.2252 g Sbst.: 26.95 ccm N (9.8° , 743.2 mm).

$C_6H_{13}N$. Ber. C 72.65. H 13.22. N 14.13.

Gef. » 72.05, 72.28, » 13.35, 13.22, » 14.29, 13.93.

$d_4^{20} = 0.7963$, $d_4^{15} = 0.7880$, $d_4^{15} = 0.7835$, $d_4^{20} = 0.7705$; $[n]_D^{10} = 1.4245$.

$C_6H_{13}N$. Ber. Mol.-Refr. 31.65. Gef. Mol.-Refr. 32.12.

Das Hydrochlorid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Lange Prismen, sehr hygroskopisch. Schmilzt (unscharf) bei 158–160°.

Das Platinat ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Aus konz. wäßriger Lösung wird es durch Alkohol in kleinen, orange-farbigen Prismen ausgeschieden. Das mit Alkohol und Äther gewaschene und im Vakuum getrocknete Platinat wurde analysiert.

0.3034 g Sbst.: 0.0978 g Pt.

$C_{12}H_{28}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 32.10. Gef. Pt 32.07.

Das Aurat ist in heißem Wasser ziemlich schwer, in kaltem sehr wenig löslich. Beim langsamen Erkalten der wäßrigen Lösung scheidet es sich in Blättchen aus.

0.2453 g Sbst.: 0.1102 g Au.

$C_6H_{14}NCl_4Au$. Ber. Au 44.90. Gef. Au 44.92.

Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Amin und Pikrinsäure in langen, gelben Prismen aus. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 103.5–104°.

Das Jodmethylat wurde durch direkte Umsetzung von Amin mit Methyljodid in der Kälte erhalten, wobei sie stürmisch reagieren. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurde es in farblosen, glänzenden Prismen erhalten (90% der Theorie). Beim Aufbewahren, sogar im Dunkeln, färbt es sich gelblich.

0.3065 g Sbst.: 0.2964 g AgJ. — 0.2351 g Sbst.: 0.2273 g AgJ.

$C_7H_{16}NJ$. Ber. J 52.50. Gef. J 52.36, 52.28.

Nachdem nunmehr die Zersetzung ziemlich vieler Ammoniumhydroxyde durch Erwärmen untersucht ist, kann man versuchen, einige Regeln aufzustellen, welche die Hauptrichtung der Zersetzung in ihrer Abhängigkeit von der Struktur der Base bestimmen. Die experimentellen Untersuchungen auf diesem Gebiete wurden hauptsächlich einerseits von Willstätter und Mitarbeitern, andererseits von uns ausgeführt. Faßt man das bisher erhaltene experimentelle Material zusammen, so kann man zu folgenden Regeln kommen.

1. Wenn sich die Gruppe $N(CH_3)_3.OH$ im Ringe befindet, so ist die Hauptrichtung der Zersetzung die Bildung von Kohlenwasserstoff, und die Bildung von Amin ist eine Nebenreaktion.

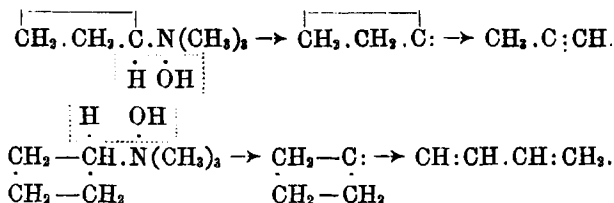
Das haben wir bei der Darstellung von Cyclopropan beobachtet, Willstätter und Schmädell⁴⁾ und Bruce⁵⁾ bei der Darstellung von Cyclobuten. Neben dem cyclischen Kohlenwasserstoff bildete sich im ersten Falle eine geringe Menge (etwa 10%) Allylen, im zweiten Falle Erythren. Ebenfalls mit guter Ausbeute wurden von Willstätter⁶⁾ auf diese Weise Cyclohepten (Ausbeute 80%) und Cyclooctadien⁷⁾ (Ausbeute 59%) erhalten. In allen diesen Fällen wird das mit dem OH der Gruppe $N(CH_3)_3.OH$ sich als Wasser ausscheidende Wasserstoffatom von einer benachbarten CH_2 -Gruppe abgespalten, was die Bildung des Kohlenwasserstoffs mit Doppelbindung im Ring zur Folge hat. Die Bildung geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen mit offener Kette läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß der Wasserstoff von demselben Kohlenstoffatom, an welchem sich die Gruppe $N(CH_3)_3.OH$ befindet, genommen wird; zunächst entsteht hierbei ein unbeständiges Zwischenprodukt, das in eine Verbindung mit offener Kette übergeht.

Die Basen mit der Gruppe $N(CH_3)_3.OH$ im Cyclopentan- und Cyclohexan-Ringe sind nicht untersucht, aber man kann erwarten, daß bei ihrer Zersetzung Cyclopenten und Cyclohexen sich mit guter Ausbeute bilden würden.

⁴⁾ B. 38, 1992 [1905].

⁵⁾ J. Bruce, Über Cyclobuten usw., Dissertat., S. 53.

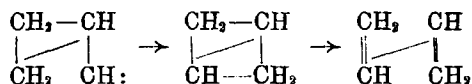
⁶⁾ A. 317, 220 [1901]. ⁷⁾ B. 38, 1975 [1905], 40, 957 [1907].



2. Cyclische Basen mit der Seitenkette $\cdot(\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH})$ ergeben bei der Zersetzung sehr wenig von semicyclischem Kohlenwasserstoff und viel Amin.

Beide hierher gehörigen Fälle sind von uns⁸⁾ untersucht und beziehen sich auf die Darstellung der beiden einfachsten semicyclischen Kohlenwasserstoffe: Methylen-cyclopropan und Methylen-cyclobutan.

Die Base Trimethyl-[cyclopropyl-methyl]-ammoniumhydroxyd ergibt sehr wenig Kohlenwasserstoff — Erythren —, der eine geringe Menge von Methylen-cyclopropan enthält; vom Trimethyl-[cyclobutyl-methyl]-ammoniumhydroxyd ausgehend, erhält man auch wenig Kohlenwasserstoff, aber in diesem Falle ist der Kohlenwasserstoff Methylen-cyclobutan, so daß hier keine Isomerisation stattfindet. Diese Resultate zeigen, daß die Bildung der semicyclischen Bindung, wenigstens in einfachsten Ringen, mit großer Schwierigkeit verbunden ist. Nimmt man an, daß Erythren sich schon während der Zersetzung der Base bildet, so muß man weiter annehmen, daß der Wasserstoff von einer der Gruppen CH_2 , der Seitenkette oder des Ringes, genommen wird. Im ersten Falle müßte sich als Zwischenstufe eine unbeständige Verbindung $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}:$ bilden, welche entweder in $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{CH}_2$, oder in Erythren $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ übergehen kann, im zweiten müßte sich zuerst ein bicyclischer Kohlenwasserstoff bilden, welcher sich weiter in Erythren verwandelt:



3. Cyclische Basen, welche die Gruppierung $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ in der Seitenkette enthalten, in welcher das dieser Gruppe benachbarte Kohlenstoffatom Wasserstoff trägt, bilden hauptsächlich Kohlenwasserstoff, der eine doppelte Bindung in der Seitenkette enthält. Der Wasserstoff wird in diesem Falle von dem benachbarten Kohlenstoff der Seitenkette genommen.

Diese letzte Verallgemeinerung stellen wir als vorläufige auf, da diesbezügliches Versuchsmaterial noch sehr dürftig ist.

Der einzige hierher gehörige von uns untersuchte Fall⁹⁾ ist die Bildung des Vinyl-cyclopropanes mit vorzüglicher Ausbeute bei der Zersetzung der Base $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$.

⁸⁾ B. 55, 2728 [1922].

⁹⁾ B. 55, 2719 [1922].