

Anhang.

***N*-Methyl-tetrahydrochinolinium-essigsäureäthylester-*d*-camphersulfonat¹⁾.**

(Nach Versuchen von R. Oechslen.)

Durch Umsetzung von 24.5 g des entsprechenden Jodides mit der berechneten Menge *d*-camphersulfosaurem Silber in einem siedenden Gemisch von Aceton und Essigester erhält man nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers (15.7 g, ber. 15.9 g) und nach Verdampfen des Lösungsmittels einen dickflüssigen Rückstand, der nach eintägigem Stehen im evakuierten Exsiccator fest wird. Durch wiederholte Krystallisation aus gut getrocknetem Essigester erhält man das Camphersulfonat in farblosen, hygroskopischen Nadelchen, die sich unscharf gegen 95° zersetzen.

0.4032 g Sbst.: 0.1934 g BaSO₄.C₂₄H₃₃O₆NS. Ber. S 6.88. Gef. S 6.59.

Die Polarisation des zuerst ausgefallenen Anteils ergab folgende Zahlen:

0.7606 g Sbst. (25 ccm Wasser, 20-cm-Rohr):

 $\alpha = +0.68$, wonach $[\alpha]_D = +11.7^\circ$ und $[M]_D = +51.9^\circ$.

Diese Molekulardrehung ist diejenige des *d*-Camphersulfosäure-Ions; eine Spaltung war also nicht eingetreten.

Tübingen, im Oktober 1907.

643. Richard Willstätter und James Bruce: Reduktion des Trimethylens.

{Mitteilung a. d. chem. Laboratorium des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.}

(Eingegangen am 25. Oktober 1907.)

Die Anwendungen der Hydrierungsmethode von P. Sabatier und J. B. Senderens in den Reihen des Cyclopentans²⁾, Cyclohexans³⁾ und Cyclooctans⁴⁾ haben bisher gezeigt, daß die Polymethylenringe unter den Bedingungen der Reduktion ganz beständig sind. Nur die Äthylenbindung, also der von zwei Kohlenstoffatomen gebildete Ring mit der größten Spannung, wird angegriffen. Beim Äthylen selbst er-

¹⁾ Mit dem entsprechenden Methyl ester hat H. O. Jones ebenfalls vergebliche Spaltungsversuche angestellt; vergl. Trans. Chem. Soc. 83, 1416 [1903].

²⁾ Chemisch Weckblad 1, 7 [1903].

³⁾ Ann. chim. phys. [8] 4, 319 [1905].

⁴⁾ R. Willstätter und H. Veraguth, diese Berichte 40, 957 [1907].

folgt die Hydrierung sehr leicht, schon beim gelinden Anwärmen des Nickels (auf 30—45°)¹⁾.

Wie wir im letzten Heft dieser Berichte mitgeteilt haben, wird Cyclobutan bei der für die Darstellung von Cyclopropan und Cyclohexan geeigneten Temperatur (180°) weiter reduziert zum Butan. Zwischen dem Cyclobutan und Äthylen steht das Trimethylen. Wir haben dieses nach der Methode von Sabatier und Senderens untersucht: es wird in der Tat zwar schwerer als Äthylen, aber noch leichter als Cyclobutan gesprengt. Schon bei 80° beginnt die Reduktion zum Propan, bei 120° verläuft sie schnell und glatt.

In der Reaktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel zeigen demnach die verschiedenen Kohlenstoffringe eine charakteristische Abstufung.

Die Reduktion von Trimethylen steht in Analogie zum Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen mehrere Kontaksubstanzen.

Bekanntlich geht nach den Versuchen von S. Tanatar²⁾ Cyclopropan bei 600° in Propylen über. Bei Berührung mit Platinschwarz beobachtete Tanatar³⁾ aber auch bei gewöhnlicher Temperatur und schneller bei 100° Verwandlung des feuchten Trimethylens in das Isomere. W. Ipatiew und W. Huhn⁴⁾ ließen auf trocknes Trimethylen unter gewöhnlichem Druck Kontaktagenzien einwirken. In Gegenwart von Platinmohr fand bei 200° nur eine geringe, bei 315° erhebliche Isomerisation zu Propylen statt, ähnlich bei Anwendung von Aluminiumoxyd bei 370—385°.

Es scheint uns nicht notwendig, anzunehmen, daß die Reduktion von trockenem Trimethylen (bei 80—120°) nach der Methode von Sabatier und Senderens als eine Folge von Kontaktisomerisation eintritt.

Darstellung des Trimethylens.

Die Reduktion von Trimethylenbromid führten wir mit Zinkstaub aus nach den sorgfältigen Angaben von G. Gustavson⁵⁾. A. A. Wolkow und B. N. Menschutkin⁶⁾ haben in einer Reihe von Unter-

¹⁾ l. c., Seite 340.

²⁾ Diese Berichte **29**, 1297 [1896]; **32**, 702, 1965 [1899]. — M. Berthelot, Compt. rend. **129**, 483 [1899]; Ann. chim. phys. [7] **20**, 27 [1900].

³⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **41**, 735 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte **36**, 2014 [1903]; in einer vorangehenden Arbeit (diese Berichte **35**, 1057 [1902]) beschreibt W. Ipatiew die Isomerisation durch die Wirkung von Eisenspänen bei 100°.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **36**, 300 [1887] und **59**, 302 [1899].

⁶⁾ Diese Berichte **31**, 3067 [1898]. — Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 118 [1900]. Vergl. dazu G. Gustavson, Journ. f. prakt. Chem. [2] **62**, 273, 289]Fußnote [1900].

suchungen bestritten, daß es nach dieser Methode möglich sei, reines Cyclopropan zu gewinnen. Sie kommen in einer ausführlichen Arbeit zu dem Schluß, daß reines Trimethylen noch nicht erhalten worden sei. Bei der Darstellung nach A. Freund¹⁾ mit Natrium enthält das Trimethylen (wie schon die Analysen von Freund²⁾ zeigen) Propan, bei der Gewinnung nach Gustavson soll gleichfalls Propan und vielleicht auch Wasserstoff beigemischt sein. Wolkow und Menschutkin finden z. B. bei der Darstellung mit Hilfe von Zinkstaub und Alkohol in zwei Analysen das Verhältnis³⁾ 1 C:2.09 H, mit Zinkstaub und Wasser 1 C:2.09 und 2.045 H.

Wir haben zwar keine so eingehende Untersuchung ausgeführt wie diese Autoren, aber wir finden, daß es möglich ist⁴⁾, nach Gustavsons Methode reines Trimethylen darzustellen. Wir erhielten es unrein nach den Bedingungen des Versuches I, rein bei dem Versuche II.

Das angewandte Trimethylenbromid war aus käuflichem Bromid durch sorgfältige Fraktionierung abgetrennt; was bis 163° übergig (mehr als die Hälfte), wurde verworfen.

I. Versuch. 30 g Bromid wurden in 95-prozentigem Alkohol zuerst mit 5 g Zinkstaub reduziert und das Gas verworfen, dann setzten wir die Reduktion der vom Zinkschlamm abgegossenen alkoholischen Bromidlösung mit 30 g Zinkstaub fort. Die Reaktion verlief zwischen 70 und 80°. Das Gas war beträchtlich verunreinigt mit Propylen und wurde mit Permanganat davon befreit.

Eine unbestimmte Menge des Gases gab 0.2223 g CO₂ und 0.0977 g H₂O, entsprechend dem Verhältnis CH_{2.147}. Die Analyse zeigte also eine starke Beimischung von Propan oder Wasserstoff an. Zur Entscheidung, um welche Verunreinigung es sich handelt, braucht man nur das Gas zu verflüssigen und die Analyse mit dem kondensierten und mit dem nicht kondensierten Anteil zu wiederholen. Ein solcher Versuch fehlt in den Arbeiten von Wolkow und Menschutkin.

II. Versuch. Die Reduktion wurde unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser und infolgedessen bei etwas niedrigerer Temperatur ausgeführt.

15 g Bromid vermischten wir mit 25 ccm 95-prozentigem Alkohol und reduzierten zunächst mit 3 g Zinkstaub, ohne das Gas zu sammeln. Dann ließen wir die abgegossene und mit ein paar Tropfen Wasser versetzte Bromid-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **3**, 625 [1882].

²⁾ Aus den Angaben von Freund (l. c., Seite 628 Fußnote) berechnet sich für sein Analysenpräparat das Verhältnis CH_{2.15} und nach dem Durchleiten des Kohlenwasserstoffs durch Brom das Verhältnis CH_{2.11}.

³⁾ Wolkow und Menschutkin geben den Analysenfehler als höchstens 1:0.01 an, und als gewöhnlich kleiner.

⁴⁾ Siehe auch die Analysen von H. Tornøe, diese Berichte **21**, 1283 [1888].

lösung zu 15 g Zinkstaub tropfenweise fließen; die Reaktion trat bei 65° ein und wurde bei 68—70° heftig.

In diesem Falle war das Gas fast ganz beständig gegen Kaliumpermanganat. Wir verflüssigten nach dem Reinigen mit Permanganat das Trimethylen im Kohlensäure-Äther-Gemisch.

Der nicht kondensierte Anteil gab 0.0395 g CO₂ und 0.0165 g H₂O, entsprechend dem Verhältnis CH₂.04.

Eine beliebige Probe des verflüssigten Trimethylens lieferte 0.4458 g CO₂ und 0.1825 g H₂O, ergab also das Verhältnis:

1 C : 2.000 H.

Der größte mögliche Fehler bei dieser Analyse ist auf 1 : 0.02 zu schätzen.

Reduktion zum Propan.

Das Sabatier-Rohr war auf einer Strecke von 40 cm mit 40 g eines Gemisches gleicher Teile Nickeloxyd und Bimsstein beschickt und befand sich in einem Ölbad; die Reduktion zum Metall wurde bei 280° ausgeführt. Zutritt von Luft war vor und während der Verwendung des Nickels gänzlich vermieden.

Wir vermischten das Trimethylen mit 1¼ Vol. Wasserstoff. Beim Überleiten des vollkommen getrockneten Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur und bei 50° trat keine Kontraktion ein und im Rohr keine Temperaturerhöhung. Bei 80° begann die Reaktion; bei einmaligem Passieren betrug die Volumverminderung des Gemisches ca. 11%. Wir führten die Reduktion bei 120° aus und erzielten bei zweimaligem Durchleiten der Gasmischung die theoretisch berechnete Abnahme des Volumens (2500 ccm gaben 1400; statt ber. 1390 ccm).

Für die Analyse befreiten wir das gebildete Propan von Wasserstoff durch Verflüssigung in Kohlensäure-Äther und verflüchtigten dann den Kohlenwasserstoff in Fraktionen. Für die I. Verbrennung diente die erste Fraktion des Propans, für II. seine allerletzten Anteile (50 ccm). Falls noch Cyclopropan beigemischt war, so mußte es sich in den zuletzt siedenden Anteilen anreichern. Die Analyse erwies die Einheitlichkeit des Kohlenwasserstoffs.

I. Eine unbestimmte Menge gab 0.2821 g CO₂ und 0.1522 g H₂O.

II. Eine unbestimmte Menge gab 0.2560 g CO₂ und 0.1355 g H₂O.

C₃H₈. Ber. CH₂.60. Gef. I. CH₂.62. II. CH₂.58.