

Циклопропен.

Н. Я. Демьянова и Мар. Н. Дояренко.

(Представлено академиком В. Н. Ипатьевым в заседании Отделения Физико-Математических Наук 1 ноября 1922 года).

Из изомерных углеводородов формулы C_3H_4 циклопропен оставался до сих пор не полученным и не изученным. Попытки получения этого интересного простейшего циклического углеводорода ряда C_nH_{2n-2} делались несколько раз, но не приводили к желаемому результату.

В работе Г. Г. Густавсона и одного из нас¹ об аллене был указан один из путей к этому: действие цинковой пыли на бромид $CH_2Br-CH=CHBr$. Делал ли опыты в этом направлении Г. Г. Густавсон нам неизвестно, но подобный путь был испробован позднее Леслио². Он описывает опыт так: 25 гр. β — эпидибромгидрина $CHBr=CH-CH_2Br$ были подвергнуты действию 50 гр. цинковой пыли и 50 гр. 80% алкоголя.

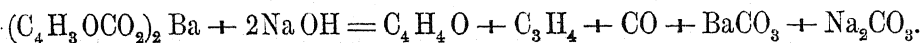
Получилось 2,600 к. см. смеси углеводородов состоящих главным образом из пропилена и небольших количеств ацетиленового углеводорода (carbure acetylénique), который отделялся пропусканием через спиртовой раствор азотносеребряной соли. Промытый так углеводород поглощался бромом; при этом образовался бромистый пропилен, который был характеризован по температуре кипения и определению брома. Резюмируя результаты опыта Леслио говорит, что главное действие цинковой пыли в этом случае представляет реакцию восстановления и одновременно образуется немного углеводорода ацетиленового ряда. Указывая для объяснения образования пропилена на некоторые случаи восстановления при действии цинковой пыли, замеченные ранее Густавсоном и одним из нас, он не дает объяснения образованию ацетиленового углеводорода. Между тем, если принять во внимание приводимые нами далее свойства циклопропена, близость содержания брома в дибромиде циклопропена и бромистом пропилене, а также то, что при действии цинковой пыли и спирта на двухбромленный изобутилен по опытам Б. К. Мережковского рядом с большим количе-

¹ Г. Густавсон и Н. Демьянов. Ж. Р. Ф. Х. О. и Jour. f. Pract. Chemie N. F. 38. 1868. 201.

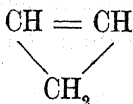
² Annales de Chim. et Phys. 7 série. T. XI. 1897, стр. 244.

ством изобутилена образуется немного метилциклопропена, следует прийти к вероятному заключению, что и у Леспио к пропилену был примешан в небольших количествах циклопропен, который трудно было отделить от пропилена, а окислению, которое могло бы обнаружить циклопропен по образованию малоновой кислоты, углеводород не подвергался. Ацетиленовый углеводород мог явиться в результате изомеризации циклопропена в момент его образования.

Далее Фрейндлер¹, разлагая нагреванием в присутствии едкого натра пиррослизевокислый барий, получил углеводород C₃H₄ вместе с окисью углерода и фурфураном. Из 50 гр. пиррослизевокислого бария получал он 12 литров смеси упомянутых газов и 4—5 гр. фурфурана, так что разложение отвечает уравнению



Он указывает, что получение углеводорода в больших количествах вследствие большой растворимости его в алкоголе и довольно значительной в воде связано с большими трудностями, что, при указанных выходах газов, не особенно понятно. Полученный углеводород, говорит он, обладает несколько луковичным запахом, не дает осадков ни в аммиачном, ни в кислом растворах полухлористой меди, ни в растворе азотносеребряной соли. Углеводород не заключает ацетиленовой группировки. В алкогольном растворе хлорной ртути он дает осадок. На холоду соединяется с бромом, образуя немного дибромид кипящего около 50° С. в пустоте и страшно щиплющего глаза; но главным образом получается тетрабромид C₃H₄Br₄ — жидкость кипящая при 162° при 20 мм. В чистом виде последний ему получить не удалось вследствие того, что он сильно гигроскопичен и очень быстро при обыкновенной температуре теряет бромистый водород при хранении в течение нескольких дней. (Он нашел Br 83,56—85,15 вместо 88,7 теоретических для C₃H₄Br₄, молекулярный вес получился правильный 352 вместо 360). Это заставило Фрейндлера воздержаться от решительного заключения о природе углеводорода. Но все-таки переходя к вопросу о возможном строении он справедливо указывает, что полученный им углеводород, не будучи ацетиленовым, мог быть или алленом или



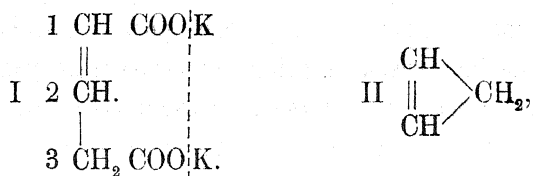
¹ Bulletin de la Soc. Chim. (3 série). T. XVII (1897) p. 611, 614.

Аллену отвечает тетрабромид (I) $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CBr}_2\text{CH}_2\text{Br}$, а циклопропену два тетрабромида: (II) $\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{CHBr}_2$ и (III) $\text{CH}_2\text{BrCHBrCHBr}_2$.

Он сравнил свой тетрабромид с тетрабромидом аллена и тетрабромидом (III) (предоставленным ему Леспио).

Так как тетрабромид аллена легко застывает и плавится при $+10^\circ$, а тетрабромид Фрейндлера, как и (III) не застывал при охлаждении хлористым метилом, то Фрейндлер приходит к заключению, что полученный им тетрабромид отличен от тетрабромида аллена и что давший его углеводород был циклический алилен.

Принимая все это во внимание, а также результаты наших опытов описанные далее, следует признать, что у Фрейндлера действительно был циклопропен, хотя и не чистый. Что касается механизма его образования, то выяснение его представляет значительный интерес и работа Фрейндлера заслуживает повторения. Наконец, недавно Генрих и Герцог¹ ожидали образования циклопропена при электролизе глутаконовой кислоты (в виде соли) по аналогии с образованием в этих условиях из цитра, меза и итаконовой кислот алилена и аллена. Электролиз в этом случае должен был бы происходить



так, что на отрицательном полюсе выделялся бы K (или водород), на положительном кислотный остаток (ион), который должен был бы с выделением CO_2 перегруппировываться в другие соединения. «Мыслимо (говорят авторы), хотя и *rigori* и мало вероятно, что при отделении CO_2 от атомов углерода 1 и 3 освобождающиеся валентности углеродных атомов взаимно насытились бы, при чем мог бы образоваться циклопропен. От этого соединения нужно было ожидать чрезвычайно сильной способности к реакциям его метиленной группы». Однако, вместо циклопропена образовался ацетилен; кроме того обнаружены были окись углерода и акролеин. Ацетилен был доказан по взрывчатости серебряного и медного соединений и по содержанию меди в последнем, акролеин по нитрофенилгидразону и по запаху.

Переходя к объяснению механизма образования ацетилена авторы принимают, что в качестве промежуточного продукта на аноде образуется

¹ Berichte LII, № 11, 2126 (1919).

первоначально 'CH = CH — CH₂', из которого ацетилен мог бы образоваться с отщеплением группы CH₂, что было бы понятным, если бы допустить, что «вследствие стремления к образованию циклопропена связь группы CH₂ с CH · CH была ослаблена вследствие возникающего натяжения».

Далее обсуждается судьба группы CH₂. В духе теории Krum-Brown и Walker'a можно было ждать образования этилена, но его обнаружить не удалось. В газах обнаружено присутствие CO₂ и CO; последняя могла образоваться окислением группы CH₂.

Что касается акролеина, то источник его образования авторы также усматривают в CH = CH — CH₂, который или первоначально перегруппировывается в CH · CH = CH₂, который затем соединяясь с кислородом

даст акролеин, или сперва с кислородом дает окись $\text{CH} = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\text{CH}_2}$, которая перегруппировывается в акролеин. Окись не обнаружена.

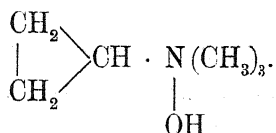
Подводя итог имеющимся в литературе данным можно сказать, что циклопропен с определенностью до сих пор получен не был. Между тем получение этого простейшего циклического углеводорода ряда C_nH_{2n-2} представляло большой и разносторонний интерес. Интересно прежде всего изучить, насколько устойчива молекула этого углеводорода, в котором в трехчленном цикле находится двойная связь. А priori от такой молекулы можно ожидать большего запаса энергии по сравнению с изомерами с открытой цепью — аллиленом и алленом. Это можно будет выяснить сравнением теплоты горения его с теплотами горения изомеров и изучением условий перехода (изомеризации) его в изомеры с открытой цепью (или в которыйнибудь из них).

Не меньший интерес представляет изучение полимеризации его, к которой, как видно из дальнейшего, он очень склонен, а также исследование способности к реакциям метиленной группы, находящейся под влиянием циклической двойной связи.

Далее получение циклопропена открывает путь к получению интересных производных циклопропена: галоидных производных, гликоля, циклопропанола, циклопропанона и пр. К получению этих соединений, отчасти на пути к циклопропену, приложил много усилий Г. Г. Густавсон, но таким путем удалось и то с большим трудом получить немного однохлоренного и несколько больше двуххлоренного триметиленна; при попытках получения некоторых соединений этих другим путем препятствием служила изомеризация в аллиловые производные. Лишь недавно совершенно другим путем и в ничтожных количествах получен, повидимому, циклопропанон.

Приводимые далее результаты опытного исследования показывают, что

нам удалось получить циклопропен. Осуществить это удалось, применив метод Гофманна: разложение нагреванием аммониевого основания



Недостаток исходных материалов не позволил, пока, изучить это интересное соединение во всех намеченных выше направлениях, но при первой возможности опыты будут продолжены и расширены.

Приготовление материалов.

Необходимый для приготовления неизвестного до сих пор сполна замещенного основания циклопропиламин $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{NH}_2$ готовился в общем

так, как это описано в работе Н. М. Кижнера¹. Небольшие изменения, внесенные нами в отдельные операции, будут здесь указаны и приведены выходы.

Из 87,25 гр. триметиленкарбоновой кислоты с т. к. 178—181° действием PCl_3 было приготовлено 96,5 гр. хлорангидрида с т. к. 112—121° (вых. 91% теор.). Амид кислоты получался действием сухого аммиака на раствор хлорангидрида в сухом эфире. Для отделения амида от хлористого аммония смесь оказалось удобным обрабатывать хлороформом в аппарате Сокслета, при чем амид переходил в раствор.

Переработка 96 гр. хлорангидрида дала 67 гр. чистого амида с т. пл. 124,5 — 126° (выход около 86% теоретического).

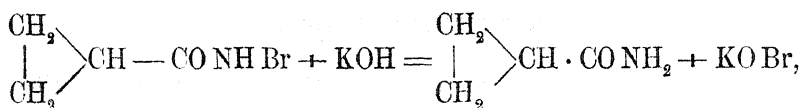
Приготовление соли амина из амида кислоты велось так, как описано у Кижнера. Выход у Кижнера около 55% теоретического. В наших опытах из 20 гр. амида кислоты получалось около 18 гр. хлористоводородной соли амина и хлористого аммония, высушенных в вакуумэксиккаторе. Для отделения соли амина от хлористого аммония и здесь оказалось удобным обрабатывать смесь абсолютным алкоголем в аппарате Сокслета, при чем из 17,3 гр. смеси получено 13,4 гр. соли амина и 2,8 гр. хлористого аммония, что отвечает выходу соли амина приблизительно в 61% теоретического. В других опытах выход соли амина был приблизительно такой же.

Всего переработано было 61,3 гр. амида и выделено 42,5 гр. соли амина. Предполагая, что при реакции часть амида кислоты подверглась пре-

¹ Ж. Р. Ф. Х. О. т. 37, 304 (также, т. 33, 337 и т. 34, 525).

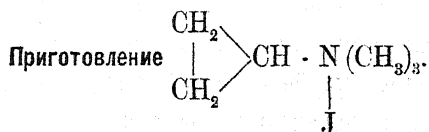
вращению в триметиленкарбоновую кислоту, на что указывало образование хлористого аммония, мы искали кислоту в растворе, оставшемся после отгонки амина.

И действительно нам удалось выделить обычными приемами около 17 гр. чистой триметиленкарбоновой кислоты, кипевшей при 178°—180° пр. 742 мм. Если пересчитать выход амина на вошедший в реакцию образования амина амид, то выход амина будет уже 87,5%. Относительно направления реакции образования кислоты, можно высказать два предположения: или соль кислоты образуется из амида действием щелочи, или из бром-амида по уравнению

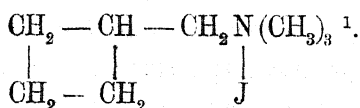


а амид далее превращается в соль кислоты. Что последний путь образования из бром-амида возможен, можно подтвердить тем, что бром-амиды могут легко действовать бромируя, как свободный бром.

Так как циклопропиламин прекрасно изучен Н. М. Кижнером, то мы прямо приступим к получению из его соли иодистого триметилциклопропил-аммония.

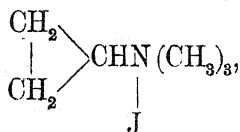


Соединение это приготавливалось по Гофманну в несколько измененных условиях Брюса. Подробности таковы же как при приготовлении

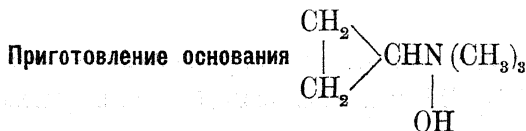
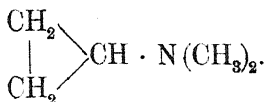


По окончании приливания требуемых количеств раствора едкого кали и иодистого метила (и небольшого избытка того и другого) раствор нагревался на водяной бане 6 часов сперва при 35—45°, затем до 70°. Метилловый спирт затем отгонялся до небольшого объема остатка, оставшийся раствор еще теплым отфильтровывался от хлористого и иодистого калия. По охлаждении фильтрата из него выделялся в виде тонких пластинок иодистый триметил-циклопропил-аммоний с примесью КСl и КJ. Оставшийся раство-

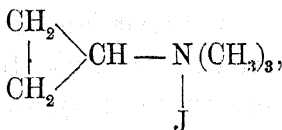
ритель удалялся отгонкой в вакууме при температуре 60—70°. Совершенно сухой остаток извлекался в аппарате Сокслета абсолютным алкоголем. Таким путем при переработке 42,5 гр. хлористоводородной соли амина получено слегка окрашенного в желтоватый цвет соединения



высушенного в вакуумэксиккаторе 96 гр. (выход 93,2%). Свойства и определение иода приведены далее по отношению к чистому соединению, приготовленному прямым действием подистого метила на третичный амин



Основание готовилось действием на иодистый циклопропил-триметил-аммоний (обычно порциями в 20 гр. последнего) небольшого избытка хорошо промытой, свежее приготовленной, влажной окиси серебра. По внесении всего количества окиси серебра смесь оставлялась на 1—2 часа, после чего раствор отфильтровывался через асбестовый фильтр с отсасыванием и осадок тщательно промывался водою. Раствор, вначале совершенно бесцветный, при стоянии обычно темнеет и затем вновь осветляется, но в нем выпадает черный осадок. По всей вероятности, здесь имеет место образование коллоидального раствора серебра, который затем свертывается. После сгущения отгонкою воды до небольшого объема раствор отфильтровывался от осадка на асбестовом фильтре с отсасыванием и подвергался разложению. Обычно приготовление основания и разложение его производилось небольшими порциями из 15—20 гр.

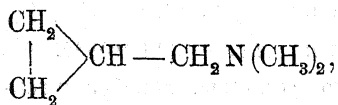


при чем получалось 20—25 к. ц. раствора основания.

Разложение основания.

Разложение основания в начале производилось в стеклянной довольно объемистой колбе Вюрца, на дно которой помещалось несколько платинированных кусочков необожженной глины. Колба была соединена посредством холодильника с приемником (небольшой колбочкой Вюрца) — охлаждаемым снегом; затем следовала пустая коническая колбочка, из которой отводная трубка проходила в газометр¹. Колба нагревалась небольшим пламенем горелки. В одном из опытов было установлено, что разложение происходит при температуре выше 300°. Раствор основания приливался понемногу через шариковую делительную воронку. Получались: углеводород, собиравшийся в газометре над насыщенным раствором хлористого натрия и амины, собиравшиеся в приемнике, а частью в стклянке с соляной кислотой. Углеводорода в таких условиях получалось немного: собрать его удавалось не более 25% от теоретического выхода (т. е. вычисленного в предположении, что основание разлагается только в направлении образования углеводорода).

Так в одном из первых опытов при разложении основания, приготовленного из 20 гр. $C_6H_{14}NJ$, получено около 500 к. ц. углеводорода и 9,2 гр. солей аминов, на нейтрализацию которых пошло 2,92 гр. HCl . Смесь солей аминов, составленная из 25% триметиламина и 75% амина



отнесенная к 2,92 гр. HCl , должна весить 9,2 гр. Таким образом и по объему углеводорода и по весу солей аминов следует заключить, что количество углеводорода, полученного в данном опыте, близко к 25% теоретического. Гораздо лучших результатов в смысле увеличения выхода углеводорода удалось достигнуть применяя, для разложения небольшую кварцевую колбочку Вюрца, на дно которой также помещалось несколько платинированных кусочков из необожженной глины. В этих условиях можно было регулировать образование газа не только быстротою приливания раствора основания, но и нагреванием колбочки не опасаясь ее порчи. Повидимому, более высокая температура и быстрое разложение благоприятствует направлению реакции, при которой образуется углеводород. В этих условиях то же количество основания, из которого прежде получалось около 500 к. ц. углево-

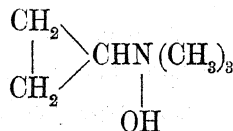
¹ Между приемником и колбочкой иногда помещался небольшой сосуд с разведенной HCl .

дорода стало давать 1 литр и более углеводорода, т. е. выход углеводорода повысился более чем вдвое.

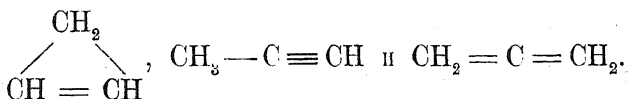
Количество солей аминов уменьшилось. Так в одном опыте при разложении основания из 18 гр. $C_6H_{14}NJ$ получено более 1 литра углеводорода и 7,75 гр. смеси солей аминов, на нейтрализацию которых пошло 2,52 гр. HCl . Теоретическое количество солей аминов, если бы образовался один из них, было бы такое: $N(CH_3)_3HCl$ — 7,6 гр. и $C_5H_{11}NHCl$ — 9,6 гр. В этом случае главной составной частью смеси является соль триметиламина. Выход углеводорода превышает 60% теоретического. Другие опыты давали подобные же результаты. Углеводород оказался склонным к полимеризации и окислению. Поэтому газометр защищался от действия света, а для удаления воздуха через прибор перед опытом пропускался CO_2 ; им же вытеснялся углеводород из приборов по окончании опыта.

Исследование углеводорода. Циклопропен.

При разложении основания



можно было ожидать образования следующих углеводородов:



Циклопропен был бы нормальным продуктом реакции; при образовании двух других должна была бы произойти изомеризация. Углеводород оказался циклопропеном с небольшой примесью аллилена, что будет доказано далее при описании бромидов. При пропускании углеводорода через аммиачный раствор полухлористой меди, небольшая часть углеводорода поглощается с образованием характерного для аллилена желтого осадка, большая же часть углеводорода проходит не поглощаясь. Горит коптящим пламенем. Запах углеводорода характерный, напоминающий несколько запах «винилтриметилен» Густавсона. Углеводород, пропущенный через аммиачный раствор полухлористой меди, разведенную соляную кислоту и высушенный хлористым кальцием, сгущался в трубке, охлаждаемой твердым угольным ангидридом в бесцветную подвижную жидкость. Углеводород чрезвычайно энергично реагирует с бромом. Небольшое количество углеводорода собрано

в стклянку, содержащую запаянный шарик с бромом. При разбивании шарика — энергичное взаимодействие, сопровождающееся появлением пламени и обильным выделением сажи. При повторных опытах результат тот же. При произведенных параллельно опытах действия брома на аллилен вспышки и выделения сажи не происходило. Подробнее о продуктах реакции с бромом далее. При пропускании углеводорода через спиртовой раствор иода наблюдается разогревание и образуется иодур. Промытый и высушенный иодур-жидкость, при охлаждении твердой CO_2 сильно густеющая; при хранении сильно темнеет. Углеводород очень легко полимеризуется, особенно на свету, и поглощает кислород. При стоянии в газометре углеводород, уменьшаясь в объеме, дает густой маслянистый продукт, окрашенный в желтоватый цвет. В одном из опытов в продолжении 4—5 часов полимеризовалось около $\frac{1}{4}$ объема углеводорода (0,4 гр. приблиз.). Предварительные опыты выяснения условий полимеризации производились с углеводородом собранным в больших пробирках над раствором хлористого натрия. При этом обнаружилось, что углеводород разбавленный воздухом более чем вдвое, полимеризуется значительно медленнее, чем углеводород с малой примесью последнего. В пробирке с мало разбавленным воздухом углеводородом через неделю осталось приблизительно $\frac{1}{8}$ объема, а на поверхности жидкости плавало масло.

Продукт полимеризации в газометре (из 0,4 гр. углеводорода) был переведен в эфирный раствор и по испарении эфира был высушен в вакуум-эксиккаторе над серной кислотой и анализирован. Реакция Бейльштейна показала в нем отсутствие галоида.

| | | |
|--|----------------------------|---------------------------------|
| I. 0,1783 гр. вец. | 0,5139 гр. CO_2 , | 0,1390 гр. H_2O |
| II. 0,1841 гр. вец. | 0,5362 гр. CO_2 , | 0,1472 гр. H_2O |
| $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ выч. | C 79,35 | H 8,88 |
| Найдено | 78,63; 79,44 | 8,66; 8,88 |

Вычисленное из данных анализа отношение углерода к водороду:

| | |
|----------------------------|------------|
| I. | 90 : 9,9 |
| II. | 90 : 10,06 |
| для C_9H_4 | 90 : 10 |

Таким образом данные анализа устанавливают, что исходный углеводород имел состав C_9H_4 и приводят к эмпирической формуле продукта полимеризации и окисления $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$. Молекулярный вес за недостатком материала определен не был. Изучение полимеризации будет продолжено.

Циклопропен, как по отношению к бромю, так и по отношению к полимеризации проявляет себя, как соединение обладающее большим запасом

энергии, чем аллилен, несмотря на то, что в последнем имеется тройная связь. Это может быть объяснено особым напряжением в частице циклопропена вызываемым совместным присутствием в ней триметленного цикла и двойной связи. Циклопропен должен обладать вследствие этого большим запасом энергии, а следовательно и большей теплотой сгорания, чем аллилен. Это предположение находит поддержку в теплотах сгорания триметиленов и пропиленов. Триметилен обладает большей теплотой сгорания, а следовательно и большим запасом энергии, чем пропилен. Это видно из следующих данных с одной стороны Томсена, с другой Бертелло и Матиньона.

Теплоты сгорания.

| | По Томсену. | Разн. | По Бертелло и Матиньону. | Разн. |
|------------|-------------|-------|--------------------------|-------|
| Триметилен | 499,4 | } 6,7 | 507,0 | } 7,7 |
| Пропилен | 492,7 | | 499,3 | |

Разница теплот сгорания примерно 7 калорий в пользу триметилена. Это соответствует склонности к изомеризации трехчленного цикла в двойную связь. Несмотря на это триметилен (вообще трехчленный цикл) обладает меньшей склонностью к реакциям присоединения, чем пропилен (двойная связь). Это кажущееся противоречие устраняется тем соображением, что в триметиле энергии распределена между связями равномерно, в то время, как в пропилене, обладающем в целом (по отношению к молекуле) меньшим запасом энергии имеется местное напряжение энергии при двойной связи. Определение теплот сгорания циклопропена и его изомеров в целях подтверждения справедливости высказанных соображений предполагается выполнить при первой возможности.

Бромиды.

Вследствие чрезвычайно энергичного действия брома на циклопропен при приготовлении бромидов встретились значительные затруднения. При медленном пропускании углеводорода через сосуд с бромом происходили время от времени от неуловимых причин вспышки, носящие характер небольших взрывов, вследствие чего часть содержимого сосуда с бромом выбрасывалась и происходили потери бромидов. Кроме того, при этом выделялось значительное количество сажи, затруднявшей очищение бромидов. Избежать этого удалось, пропуская предварительно через сосуд с бромом CO_2 и разбавляя углеводород также CO_2 , для чего газометр с углеводородом Т-образной развилкой соединялся с прибором с CO_2 . Опыт заканчивался вытеснением

углеводорода струей CO_2 , после чего удавалось благополучно разъединять приборы и получать бромиды. Так как бром, даже при медленном токе углеводорода, значительно разогревается, то сосуд с бромом погружался в холодную воду. Вследствие нестойкости углеводорода превращение его в бромиды производилось непосредственно вслед за его приготовлением. Таким образом собрано было около 28 гр. бромидов обычным образом очищенных и высушенных.

Разделение бромидов производилось путем перегонки под уменьшенным давлением.

Первая перегонка.

| | | |
|--------|--------------------------|-------------------|
| | | Давл. 20,5—27 мм. |
| I пор. | 41,5—45° | около 19 грамм. |
| II » | до 130° гл. обр. 120—130 | 4,75 » |
| III » | остаток | » 3 » |

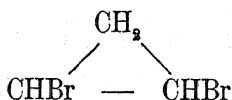
Вторая перегонка бромида I порц. показала, что он вполне однороден; температура кипения его 45° при 27 мм.

Из II порции выделен бромид, кипящий при 121—123° при 18,5—20 мм. (около 3 гр.).

Из остатка при первой перегонке выделен бромид, кипящий при 154—156° при 19 мм.

Все три бромида исследованы, как видно из дальнейшего. Первый оказался дибромидом циклопропена. Второй тетрабромидом аллилена. Третий, по видимому, неизвестный до настоящего времени тетрабромид, отвечающий дибромиду циклопропена.

Дибромид циклопропена.



Дибромид бесцветная подвижная жидкость с приятным сладковатым запахом, сходным с запахом бромистого этилена. Температура кипения 45° при 27 мм., 135—136° при 743 мм. Температура плавления дибромидом около 0° (более широкие пределы — 1° + 1°). При определении температуры плавления термометр погружался в плавящийся дибромид. Сосуд с дибромидом погружен в сосуд с ватой. Дибромид имеет большую склонность переохлаждаться. Без заражения затвердевает в кристаллическую массу

только при охлаждении твердой CO_2 . При заражении кристаллом твердого дибромида кристаллизуется при температуре — 4° охлаждающей смеси.

| | | |
|----------------------|--------------------------|---------------------------------|
| I. 0,4431 гр. вещ. : | 0,2828 гр. CO_2 | 0,0788 гр. H_2O |
| II. 0,4448 » » : | 0,2933 » CO_2 | 0,0810 » H_2O |
| III. 0,1663 » » : | 0,3132 » AgBr | |
| IV. 0,2135 » » : | 0,4028 » AgBr | |

| | |
|---|---------------------------|
| $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$ вычисл. | C 18,00, H 2,00, Br 80,00 |
| Найд. | C 17,81, H 2,02, Br 80,14 |
| | C 17,98, H 2,02, Br 80,28 |

Определение молекулярного веса.

| | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| I. 0,2796 гр. вещ. 13,32 гр. бензола | понижение $0,533^\circ \text{C}$. |
| II. 0,2250 » » 13,32 » » | » $0,418^\circ \text{C}$. |

Молекулярный вес вычисл. $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$ 200. Найдены: 197, 202.

Определение удельного веса: вес бромидов при 0° 5,3795 гр.; при 10° 5,3307 гр.; при 20° 5,2802 гр.; вес воды при 0° 2,5093 гр.

$$d_4^{20} = 2,1039$$

$$d_4^{10} = 2,1240 \quad [n]_D^{20} = 1,5369 \text{ (большой аппарат Пульфриха).}$$

$$d_4^0 = 2,1435$$

Найдено $\text{MR} = 29,68$. Вычислено для $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHBr} - \text{CHBr} \end{array}$ $\text{MR} = 29,38$.

Инкремент = 0,3.

Действие на дибромид брома.

Для изучения этой реакции смесь дибромидов с бромом в определенных весьма близких к эквимолекулярным отношениям распределялась по стеклянным трубочкам, которые запаивались и одни оставались на рассеянном свете, другие подвергались определенное время действию прямого солнечного света. Через определенные промежутки трубочки разбивались в банках с притертыми пробками в присутствии избытка (по отношению к Br) раствора иодистого калия и, определяя титрованием серноватистонатровой солью выделившийся иод, мы рассчитывали по нему не вошедшее в реакцию количество брома. При этом выяснилось, как показывают приводимые ниже данные, что бром на рассеянном свете действует на дибромциклопропан чрезвычайно медленно.

| Промежуток врем. | Количество смеси. | Раств. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. | Колич. Вг. | Содерж. Вг в 1000/0. |
|---------------------|-------------------|--|------------|----------------------|
| Непоср. посл. смеш. | | | | |
| по отвешиванию | 2,7577 гр. | — | 1,2364 гр. | 100% |
| I. Через 5 суток | 0,3258 » | 18,1 к. ц. | 0,1447 » | 99,09% |
| II. » 18 » | 0,4409 » | 24,6 » » | 0,1956 » | 98,97% |
| III. » 47 » | 0,6992 » | 38,98 » » | 0,3135 » | 98,76% |
| IV. » 127 » | 0,8694 » | 48,1 » » | 0,3912 » | 97,77% |

V. Ампулка, содержащая 0,3966 гр. смеси, выставлена была 24 апреля на окно, обращенное на юг, где подвергалась в солнечные дни прямому действию света. К 19 июня окраска смеси сделалась бледно-оранжевой, к 24 июня бледно-желтой. Брома не обнаружено. Титрованием найдено 0,012 гр. HBr , т. е. приблизительно 6,6% взятого брома пошло на замещение.

Употребленный бром был чистый препарат марки «Kahlbaum» и содержал по определению титрованием 99,55% Вг. Титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ перед каждым определением проверялся и был по отношению к бром в разных опытах следующим: I — 1 к. ц. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 0,00799, во II — 0,00796.

Примененный в настоящем случае метод изучения действия брома употреблялся Густавсоном при изучении реакции брома с однохлоренным и двуххлоренным триметиленом и одним из нас по отношению к триметилену и метилтриметилену¹.

Если для сравнения пересчитать результаты опытов Г. Густавсона с двуххлоренным триметиленом, принимая исходное содержание брома в смеси за 100, то окажется, что через 5 суток осталось брома 97,7%, а через 20 суток — 97,2%. Как видно, получаются результаты близкие и дибромциклопропан реагирует с бромом на рассеянном свете даже немного еще медленнее, чем двуххлоренный триметилен. Таким образом и здесь резко выражено влияние галоида, увеличивающее прочность трехчленного цикла. Медленность чрезвычайная взаимодействия с бромом и молекулярная рефракция устанавливают с несомненностью строение нашего бромиды, как дибромциклопропана. Количественных опытов по отношению к изомерным дибромиды с двойною связью, которых образование в условиях наших опытов не было исключено а priori, т. е. к $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CHBr}$ и $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ пока не сделано. Мы имеем в виду изучить эту реакцию. Однако, принимая во внимание, что при пропускании в бром аллена образуется почти исключительно тетрабромид, следует думать, что $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ будет реагировать с бромом быстро. Относительно аллилена правда имеются указания,

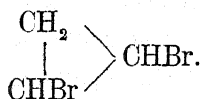
¹ Journ. f. Pract. Chem. N. F. Bd. 43 [1891], 396.

что вместе с тетрабромидом образуется и дибромид, а иногда при избытке углеводорода и в особых условиях реакции даже дибромид является главным продуктом реакции; но все-таки главным продуктом действия на аллилен избытка брома является тетрабромид, что указывает на то, что в этих условиях дибромид реагирует с бромом далее легко. Из новейших литературных данных относительно $\text{CH}_2\text{CBr}=\text{CHBr}$ можно указать на Risseghem'a, получавшего это соединение оригинальным способом, действием фенолята натрия на 1,2,2-трибромпропан и разделившему смесь стереоизомеров, кипящую при $125\text{—}133^\circ$ перегонкой с алкоголем на *cis* и *trans* изомеры.

Свойства обоих стереоизомеров приведены в таблице. Обращает на себя внимание некоторая ненормальность молекулярной рефракции.

Возможно, что это обуславливается небольшой примесью тетрабромиды. Не исключена также возможность и примеси небольших количеств и дибромциклопропана (вследствие отнятия HBr от группы CH_2). Относительно действия брома на оба дибромпропена Ризгем указывает, что на прямом солнечном свете проявляется вполне ненасыщенный характер их. Каждая прибавляемая капля сразу обесцвечивается и количественно присоединяется 1 молекула брома. На рассеянном свете присоединение идет медленно (*à la lumière solaire diffuse l'addition est lente*).

Действие цинковой пыли и спирта на дибромциклопропан



При действии на дибромид цинковой пыли и приблизительно 80% спирта при температуре $72\text{—}75^\circ$ (главным образом $72\text{—}73$) водяной бани получается циклопропен. Из 2,7 гр. дибромиды, 3 гр. цинковой пыли и 5,5 к. ц. 80% спирта собрано 225 к. ц. газа. Газ аллилена не содержит, так как при пропускании его через аммиачный раствор полухлористой меди желтого осадка совершенно не образовалось. Чтобы убедиться, что полученный углеводород есть циклопропен, часть его была пропущена с обычными предосторожностями через бром, при чем получился жидкий бромид. При заражении кристалликом дибромиды, охлажденный твердым CO_2 бромид превратился в кашицеобразную, кристаллическую массу; повидимому, от небольшой примеси тетрабромиды. Для разделения смесь перегонялась из очень маленькой колбочки Вюрца, соединенной непосредственно с охлажденным твердым CO_2 приемником. При температуре бани около 70° , давление $27\text{—}32$ мм., дибромид отогнался при $45\text{—}55^\circ$ и нацело закристаллизовался. Определение температуры кипения по Сиволобову, повторенное дважды, дало температуру кипения бромиды $135\text{—}136^\circ$ при 743 мм. Определено было содержание брома.

Навеска 0,1998 гр. 0,3747 гр. Ag Br
 для $C_3H_4Br_2$ вычисл. Br 80%, найдено 79,81%.

Для решения вопроса, не изомеризуется ли циклопропен при пропускании через бром в аллилен, аналогично наблюдавшемуся Г. Г. Густавсоном образованию бромистого пропилена при пропускании через бром чистого триметилена, был сделан такой опыт. Оставшийся в перегонной колбочке в предыдущем опыте бромид был превращен действием цинковой пыли и спирта в углеводород. Углеводород обладал характерным запахом, горел коптящим пламенем. При пропускании через аммиачный раствор полухлористой меди не получилось и следов желтого осадка. И так при пропускании через бром циклопропена получается, главным образом, соответствующий дибромид с небольшой примесью соответствующего ему тетрабромида.

Опыт изомеризации циклопропена при пропускании его через нагретую до $270—290^\circ$ трубочку с Al_2O_3 . Циклопропен, полученный как описано ранее действием цинковой пыли и спирта на чистый дибромид, и не содержащий примеси аллилена, был пропущен через трубочку с чистой Al_2O_3 , нагретую до $270—290^\circ$ (температура воздушной бани). Для устранения окисления воздух из трубочки был вытеснен предварительно струею CO_2 . Углеводород пропускался медленно. Выходящий из трубочки газ собирался в газометре. Замечено некоторое уменьшение объема. По окончании опыта в конце трубки с Al_2O_3 , обращенном наружу, обнаружен запах нефти. Вероятно часть углеводорода в этих условиях полимеризуется. Собранный газ горит коптящим пламенем; при пропускании через аммиачный раствор полухлористой меди, ни следов характерного для аллилена желтого соединения с медью не образовалось. Опыт показывает, что при настоящих условиях циклопропен в аллилен не изомеризуется.

Тетрабромиды.

Тетрабромид, кипящий при $121—123^\circ$ при 17,5—20 мм., при охлаждении снегом с солью, сильно загустел; в твердом CO_2 застыл в твердую стекловатую массу.

I. 0,1866 гр. вещества 0,3891 гр. Ag Br.

II. 0,1838 » » 0,3837 » Ag Br.

$C_3H_4Br_4$ вычисл. Br 88,87.

Найдено Br 88,74, 88,84.

Определение удельного веса: вес бромида при $0^\circ = 2,7617$ гр.; при $10^\circ = 2,7400$ гр.; при $21^\circ = 2,7190$ гр.; вес воды при $4^\circ = 1,0145$ гр.

$$d_0^0 = 2,7225; d_0^{10} = 2,7011; d_4^{20,7} = 2,6800; n_D^{20,5} = 1,617.$$

Вычисл. для $C_3H_4Br_4$ MR = 47,11, найдено 47,00.

Тетрабромид, кипящий при 154—156° при 19 мм., при охлаждении твердым CO_2 также застыл в твердую стекловатую массу.

I. 0,1629 гр. веществ. 0,3369 гр. Ag Br.

II. 0,1671 » » 0,3460 » Ag Br.

$C_3H_4Br_4$ вычислено Br 88,87.

Найдено Br 88,01, 88,09.

Определение удельного веса: вес бромида при 0° = 1,4063 гр.; при 10° = 1,3965; при 20,4° = 1,3868 гр.; вес воды при 0° = 0,5131 гр.

$$d_0^0 = 2,7409; d_0^{10} = 2,7217; d_4^{20,4} = 2,7000; [n]_D^{20,5} = 1,6225.$$

Вычисл. для $C_3H_4Br_4$ MR = 47,11, найдено 46,99.

Действие цинковой пыли и спирта на тетрабромиды.

Для выяснения строения тетрабромидов и природы углеводов, из которых они образовались, они были подвергнуты действию цинковой пыли и спирта (80%) при температуре 72—73°. Результаты получились с двумя бромидами существенно различные.

Из бромида, кипящего при 121—123° при 17,5—20 мм., получился алилен. При пропускании углеводорода в аммиачный раствор полухлористый меди, получился обильный, желтый осадок. Нагретый в сухом состоянии осадок разлагается со вспышкой. При пропускании в аммиачный раствор азотносеребряной соли, образуется осадок белый, кристаллический (иглы). При взаимодействии с бромом образуется бромид с характерным камфарным запахом тетрабромид аллилена.

Все это, равно как и физические свойства (сравни таблицу) не оставляют сомнения в том, что этот тетрабромид имеет строение $CH_2CBr_2CHBr_2$, и что он образовался из примененного к циклопропену аллилена. Параллельный опыт разложения цинковой пылью и спиртом тетрабромид аллилена дал совершенно такой же результат.

Действие цинковой пыли и спирта на тетрабромид, кипящий при 154—156° при 19 мм., в тех же условиях дало совершенно иной результат. Газообразный углеводород получался также почти в теоретическом количестве. Горит контящим пламенем. При пропускании через аммиач-

ный раствор полухлористой меди образуются лишь ничтожные следы желтого осадка: почти весь углеводород проходит, не поглощаясь. С бромом чрезвычайно энергично реагирует с образованием бромида со смешанным запахом ди- и тетрабромида.

Вследствие незначительных количеств имевшегося бромида с температурой кипения 154—156° при 19 мм. для установления его строения пришлось обратиться к сопоставлению его с известными тетрабромидами того же состава и к правильностям изменения физических свойств в зависимости от положения атомов брома.

Принимая возможность образования всех изомерных углеводородов C₃H₄, а именно циклопропена, аллилена и аллена, можно было ожидать следующих соответствующих им тетрабромидов.

- Из циклопропена: I. C₃HBr₂ и II. C₃HBr₂Br.
 » аллилена: III. C₃HBr₂Br.
 » аллена: IV. C₃HBr₂Br.

Из этих тетрабромидов неизвестен до сих пор только первый; свойства остальных сопоставлены в прилагаемой таблице. Из сопоставления свойств нашего бромида с известными, следует прийти к заключению, что он отличен от всех известных и что ему принадлежит формула C₃HBr₂Br. Предположение это подкрепляется тем, что (свойства) особенно температура кипения бромида такого строения, вычисленная на основании свойств известных бромидов, опираясь на известные правильности изменения температур кипения в зависимости от положения брома, весьма близка к той, которую имеет наш бромид, как это видно из следующего.

Как известно, бромиды с первичным положением брома имеют температуру кипения наиболее высокую, с третичным — наиболее низкую. Это видно на температурах кипения бромпропиленов различного строения.

| Ф о р м у л а. | Темп. кип. | Давление. | Уд. вес. |
|--|------------|-----------|---|
| CH ₂ = CH CH ₂ Br | 70 — 71° | 753 мм. | d ₀ = 1,461 d ₁₅ = 1,436 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{C} = \text{C} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Br} \end{array}} \right\}$ | 59,5—60 | | |
| CH Br = CH CH ₂ | | 740 » | d _{19,5} = 1,428 |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array}} \right\} \text{C} = \text{C} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Br} \end{array}} \right\}$ | 63 — 64 | | |
| CH ₂ = CBr CH ₂ | 47 — 48 | 742 » | d ₀ = 1,39 d ₂₀ = 1,362 |

Температура кипения первичного бромиды дана для несколько большего давления, чем других. Для сравнения следует привести к давлению 740 мм., т. е. уменьшить на 1—1,5°. Тогда разность для первичного и вто-

Тетрабромиды C₃H₇Br₄ и их свойства.

| Исследователь и способ приготовления. | Формула. | Температура кипения. | Давление в мм. | Удельный вес. | Показ. прел. | Мол. рефр. |
|--|--|----------------------|----------------|--|--|------------|
| а) Приготовл. нами пропуская аллилен через Br | CH ₃ CBr ₂ CH Br ₂ | 122—123° | 19 | d ₀ ⁰ =2,6835 d ₀ ¹⁰ =2,6652 | [n] _D ¹⁰ =1,6142 | 47,06 |
| б) Risseghem'ом действ. Br на дибромиды CH ₃ CBr = CHBr | " " " " | 111 | 11 | d ₀ ^{17,4} =2,6661 | [n] _D ^{17,4} =1,6148 | 47,11 |
| в) Нами пропуская через Br углевод. из $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{CH N} (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ | " " " " | 121—123 | 18—20 | d ₀ ¹⁰ =2,7011 d ₀ ²⁰ =2,6804 | [n] _D ^{20,5} =1,6169 | 47,00 |
| а) Нами пропуская аллен через Br | CH ₂ Br CBr ₂ CH ₂ Br | 123—125° | 17 | d ₀ ⁰ =2,729 d ₀ ¹⁸ =2,653 | — | — |
| б) Lespiau действием Br на дибромид CH ₂ = CBr CH ₂ Br | " " " " " | 169—170 | 80 | d ₀ ⁰ =2,739 | — | — |
| а) Mouneyrat | CHBr ₂ CHBr CH ₂ Br | 133—140° | 17 | — | — | — |
| а) Lespiau действием Br на бромид CHBr = CH CH ₂ Br | " " " " | 179—180 | 80 | d ₀ ⁰ =2,76 | — | — |
| Нами пропуская через Br углеводорода полученного при разлож. $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{CH N} (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ | CHBr ₂ CH ₂ CHBr ₂ | 154—156° | 19 | d ₀ ⁰ =2,740 d ₀ ²⁰ =2,700 | [n] _D ^{20,5} =1,6225 | 46,99 |

1 Bulletin de la Soc. Chimique de Belgique [1919], № 12, 376.

2 Ann. de Chim. et Phys. 7 sér., 11, 232.

3 Bulletin Soc. Chim. 3 sér. XIX, [1898], 807.

ричного бромидов будет приблизительно 10° , для вторичного и третичного приблизительно 14° (принимая во внимание среднюю для *cis* и *trans* изомера).

Переходя к двузамещенным бромпропиленам с атомами брома при различных атомах углерода, следует иметь в виду, что здесь присоединяется влияние нового фактора: удаление атомов брома друг от друга. Но все же наблюдается правильность того же характера, как и в предыдущем случае, как видно из следующего.

| Формула. | Темп. кип. | Давление. | Уд. вес. |
|---|------------|-----------|----------|
| $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br}$ | 155—156° | 760 | 2,097 |
| $\text{CH}_2 = \text{CBr} - \text{CH}_2\text{Br}$ | 140—143 | | |
| $\text{CHBr} = \text{CBr} - \text{CH}_3$ | 127—131 | | |

Первые два бромида имеют общую группу, отличаются же тем, что второй атом брома в первом случае вторичный и находится в β положении, во втором третичный и в α положении. Разность температуры кипения приблизительно 13 — 14° . Второй и третий, имея общую группу CBr отличаются первичным и вторичным положением второго атома брома в обоих случаях в положении α .

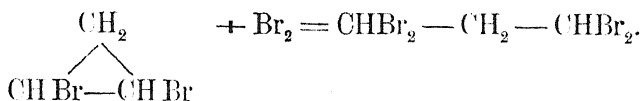
Разность температуры кипения приблизительно 12 — 13° .

Переходя к тетрабромидам, сравним температуры кипения следующих соединений:

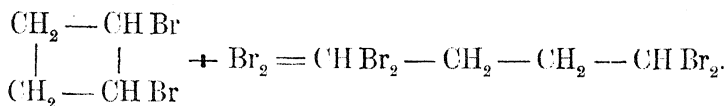
| Формула. | Темп. кип. | Давление. |
|---|----------------------------------|-----------|
| $\text{CH}_3\text{CBr}_2 - \text{CHBr}_2$ | 121—123° | 18—20 мм. |
| $\text{CH}_2\text{BrCHBrCHBr}_2$ | 138—140 | 17 » |
| $\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{CHBr}_2$ | предпол. темп. кип. около 160 | 18—20 » |

Все три бромида имеют общую группу CHBr_2 . Первый отличается от второго тем, что в нем оба брома стоят при C в α положении, в то время, как во втором один бром вторичный в α положении, другой первичный в β положении. Второй кипит приблизительно на 17° выше первого. Различие второго от третьего сводится также к различию положения одного атома брома. Тогда как во втором имеем бром вторичный в α положении, в третьем оба брома стоят в β положении при группе CH . По аналогии с предыдущим температура кипения этого тетрабромида должна быть выше приблизительно на величину разности первого и второго, т. е. на 17° и быть 155 — 156° при 18 мм., т. е. около 160° , что и отвечает температуре кипения нашего бромида. Бромид этот образовался в момент взаимодействия

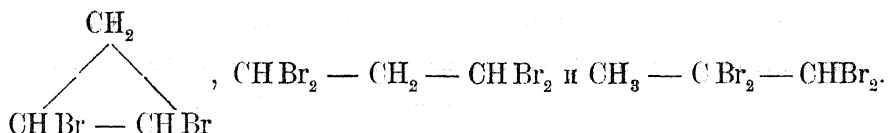
циклопропена с бромом, как продукт дальнейшего действия брома на дибромид.



Небольшое количество его обуславливается трудностью реагирования дибромидов с бромом. Образование при действии брома на дибромид, именно тетрабромид такого строения находится в соответствии с тем, что при действии брома на дибромид циклобутена получается тетрабромид, для которого Брюс считает более вероятным аналогичное строение.



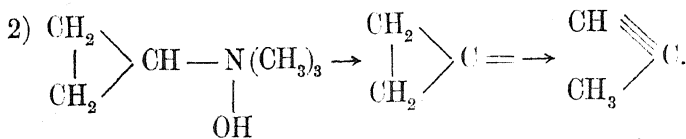
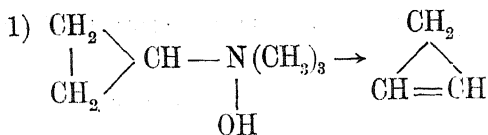
Таким образом при действии брома на углеводород, полученный при разложении основания, образовалось три бромидов:



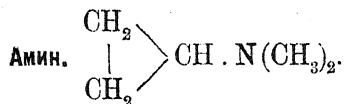
Первые два образовались из циклопропена, третий из аллилена.

Так как дибромид далеко преобладает по количеству, то главная масса, полученного нами углеводорода — циклопропен. Судя по приведенным выше количествам бромидов, примесь аллилена невелика и равна приблизительно 10%.

Что касается того, каким образом образовался аллилен, то на этот счет возможны два предположения. Или аллилен образовался вследствие изомеризации циклопропена, или аллилен образовался одновременно с циклопропеном в момент разложения основания. В самом деле допустив, что H может отниматься в триметиленовом цикле либо от группы CH_2 , либо от группы CH , связанной с азотом, можно объяснить образование аллилена изомеризацией соединения с двувалентным углеродом, как это видно из формул. Известно, что образование подобных соединений особенно как промежуточных веществ удачно применяется некоторыми химиками для объяснения изомерных превращений, особенно Нефом, а в последнее время Тиффено.



Принимая во внимание отрицательные результаты опыта пропускания циклопропена через нагретую трубку с окисью алюминия, мы склоняемся ко второму предположению; окончательно вопрос будет выяснен при более обстоятельном изучении условий изомеризации циклопропена.



Из 95 гр. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NJ}$ получено около 43 гр. хлористоводородных солей аминов. Главной составной частью смеси солей является соль триметил-амина, что следует из того, что направление разложения основания в сторону образования углеводорода и триметиламина в данном случае является главным. Это же подтверждается расчетом выходов той и другой соли, отнесенных к 95 гр. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NJ}$. Если бы разложение шло исключительно по одному из двух направлений, то соли триметиламина получилось бы около 40 гр.,

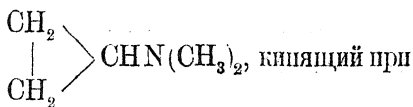
а соли $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ около 53 гр.

Так как соли можно было собрать почти полностью, а их получилось 43 гр., то ясно, что главной составной частью смеси является соль триметил-

амина. Так как, кроме того, неизвестный до сих пор амин $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$

очень летучь, то выделение его в чистом виде, свободном от примеси триметиламина, могло быть достигнуто только с потерями. Соли аминов были растворены в небольшом количестве воды и разложены крепким раствором едкого кали, который приливался понемногу в колбу, соединенную с обратным холодильником. По прилитии всей щелочи, колба нагревалась при $32-36^\circ$ для удаления главной массы триметиламина. Затем колба тщательно охлаждена, амин отделен от щелочи, высушен сперва сплавленным KOH , а затем безводной окисью бария при нагревании при $40-50^\circ$

в запаянной трубке и продолжительным пребыванием над ней при обыкновенной температуре. Дальнейшее разделение аминов было достигнуто повторными перегонками, при чем выделен амин



59,8—60,3° С при 731—731,5 мм.

Амин, легкая, подвижная, чрезвычайно летучая жидкость с сильным запахом.

Навеска 0,1550 гр., 0,4011 гр. CO₂, 0,1818 гр. H₂O.

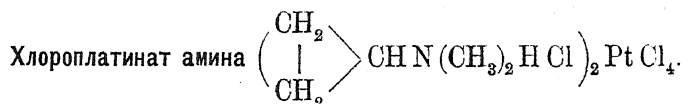
Для C₅H₁₁N вычисл. С 70,51, Н 13,03.

Найдено С 70,57, Н 13,03.

Определение удельного веса: вес амина при 0° = 1,9183 гр.; при 15,5° 1,8815 гр.; вес воды при 0° = 2,5096 гр.

$d_0^0 = 0,7644$; $d_0^{15,5} = 0,7497$; $[n]_{15,5}^D = 1,4015$.

Вычислено для C₅H₁₁N, MR = 27,03, найдено MR = 27,61, инкр. 0,58.



Хлороплатинат очень хорошо растворим в воде и разведенном спирте.

В 95% и абсолютном спирте мало растворим, также в эфире.

Выделялся прибавлением эфира к раствору его в водном спирте.

При быстрой кристаллизации выделяется в очень мелких кристаллах, при медленной — в виде крупных блестящих оранжевых иголок.

Высушенный продолжительным нахождением в вакууме над серной кислотой хлороплатинат анализирован.

Навеска 0,2008 гр., 0,2868 гр. CO₂, 0,1042 гр. H₂O

0,1399 » 0,0471 » Pt.

Вычисл. C₁₀H₂₄N₂PtCl₆, С 20,68, Н 4,17, Pt 33,65.

Найдено С 20,09, Н 4,12, Pt 33,66.

Пикрат амина.

Приготавливался смешиванием спиртовых растворов амина и пикриновой кислоты. Трудно растворим в холодном алкоголе.

