

Aus dem abfiltrierten, tiefbraunen Pulver läßt sich mit Leichtigkeit benzoesaures Kalium ausziehen, und aus der acetonhaltigen Flüssigkeit durch einfaches Verdunsten isobuttersaures Kalium als ein Krystallbrei erhalten. Das letztgenannte Salz wurde in das Calciumsalz übergeführt, bei 150° getrocknet und mit Schwefelsäure abgeraucht.

0.2155 g Sbst.: 0.0984 g  $\text{CaSO}_4$ .

$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{aq}^1$ ). Ber. Ca 13.18. Gef. Ca 13.44.

Daß hier Isobuttersäure, nicht aber Buttersäure vorliegt, geht daraus hervor, daß die bei Siedehitze gesättigte Lösung des Kaliumsalzes beim Abkühlen ein festes Salz ausscheidet, und daß die Säure mit Kaliumpermanganat reichliche Mengen Oxybuttersäure ergibt.

Die genannten Spaltungsprodukte beweisen, daß dem Kohlenwasserstoff die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_3$  zukommt und daß also das entsprechende Additionsprodukt die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$  besitzt; die Elemente des Bromwasserstoffs haben sich also in diesem Falle in 3.4-Stellung angelagert.

### 391. W. Ipatiew: Polymerisation der Äthylen-Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen und Drucken.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.]  
(Eingegangen am 6. Oktober 1911.)

Gelegentlich der Untersuchung des Einflusses des Druckes<sup>2)</sup> auf den Gang der katalytischen Zersetzung der Alkohole war durch mich zuerst gezeigt worden, daß das Äthylen, in meinen Apparat für hohe Drucke gepumpt und einem Erhitzen bis 400° unterworfen, einer Polymerisation unterliegt und sich in eine Flüssigkeit verwandelt, die aus einem Gemische von Kohlenwasserstoffen besteht und in breiten Grenzen übergeht. Wegen Mangels an Material war damals der Charakter der Kohlenwasserstoffe nicht bestimmt worden, die sich in dieser Flüssigkeit befinden. Zur Ausfüllung dieser Lücke wurde jetzt die Polymerisation des Äthylens in großem Maßstabe vorgenommen, beiläufig die niedrigste Temperatur, bei der eine bemerkbare Kondensation des Äthylens vor sich geht, bestimmt, und außerdem die katalytische Einwirkung der Tonerde auf den Gang der Reaktion untersucht. Außer dem Äthylen wurde die Polymerisation des Isobutylens studiert.

#### Die Polymerisation des Äthylens.

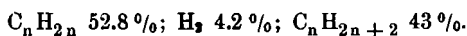
Zur Polymerisation des Äthylens wurden in dem Apparat für hohe Drucke in einem Eisenrohr gegen 30 l Äthylen komprimiert;

<sup>1)</sup> Vergl. A. 138, 361 [1866].    <sup>2)</sup> Ж. 38, 63 [1906]; C. 1906, II, 86.

der Anfangsdruck im Apparat war gegen 70 Atm. Die Erwärmung wurde durch den elektrischen Ofen bewirkt.

Die angestellten Versuche zeigen, daß eine bemerkbare Polymerisation des Äthylens bei etwa 325° vor sich geht, bei 350° gut und bei 380—400° sehr schnell verläuft, so daß die maximale Schnelligkeit der Druckverminderung bis 5 Atm. pro Minute erreicht. Die Tabellen und Kurven, die den Gang der Polymerisationsreaktion des Äthylens zeigen, werden hier nicht angeführt, weil sie schon früher beschrieben worden sind und nichts Neues zur Beurteilung dieser Reaktion beitragen.

Die Erwärmung des Apparates wurde unterbrochen, wenn die Druckverminderung aufhörte; gewöhnlich betrug der Enddruck nach dem Erkalten gegen 25—30 Atm. Nach den Angaben der Analyse bestand das hinterbliebene Gas im Mittel aus:



Bei jedem Versuche wurden gegen 40—50 g flüssige Kondensationsprodukte erhalten, im ganzen wurden gegen 1400 g Flüssigkeit von bräunlicher Farbe mit grünlichem Scheine gesammelt. Feste Produkte blieben im Rohre nur in geringen Mengen. Bei der ersten Destillation wurden aus 1000 g der erhaltenen Flüssigkeit folgende Fraktionen erzielt:

I. 24—100° . . .	212 g	IV. 200—250° . . .	173 g
II. 100—150° . . .	160 g	V. 250—280° . . .	102 g
III. 150—200° . . .	178 g	VI. über 280° . . .	210 g

Alle Fraktionen addierten unter Zischen Brom, entfärbten Kaliumpermanganat, lösten sich teilweise in starker Schwefelsäure, oxydierten sich beim Stehen an der Luft und nahmen eine gelbliche Färbung an.

Zur Trennung der Kohlenwasserstoffe mit doppelter Bindung von den anderen Kohlenwasserstoffen wurden für die I. Fraktion Brom und Schwefelsäure angewandt, für die übrigen Fraktionen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 und rauchende Schwefelsäure.

Die erste Fraktion wurde vor der Ausscheidung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei eine ganze Reihe von Fraktionen abgesondert wurde:

- 1) 22—30°; 2) 30—40°; 3) 50—60°; 4) 60—70°;  
5) 70—80°; 6) 80—90°; 7) 90—108°.

Die Analysen dieser Fraktionen zeigen, daß sie außer ungesättigten Kohlenwasserstoffen bedeutende Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten:

V. Fraktion:	C 83.94,	H 15.26,	$d_{20}$ 0.6857,	$n_D$ 1.39196.
VI. » :	» 84.77,	» 15.28,	» 0.6950,	» 1.39491.
VII. » :	» 84.67,	» 15.21.	» 0.7017,	» 1.40353.

Für Kohlenwasserstoffe von der Formel  $C_nH_{2n}$  ist erforderlich:  
C 85.71, H 14.29.

Durchschnittlich sind im Bestand der Fraktionen, die zwischen 60—100° sieden, gegen 50% gesättigter Kohlenwasserstoffe vorhanden.

Zur Absonderung der Äthylen-Kohlenwasserstoffe wurden die ersten vier Fraktionen unter starker Kühlung, mit Brom bis zum Erscheinen einer gelben Färbung, die beim Schütteln nicht verschwand, bearbeitet. Der Kohlenwasserstoff aus den ersten zwei Fraktionen, die nicht in Reaktion mit Brom getreten waren, erwies sich nach der Analyse und nach seinen Eigenschaften als Isopentan. Er siedete zwischen 40—57°, entfärbte Kaliumpermanganat nicht und besaß  $d_{20} = 0.6503$ ,  $n_D = 1.36794$ .

0.1526 g Subst.: 0.4660 g  $CO_2$ , 0.2256 g  $H_2O$ .  
 $C_5H_{12}$ . Ber. C 83.33, H 16.64.  
Gef. » 82.89, » 16.43.

Der Kohlenwasserstoff aus der dritten und vierten Fraktion, der mit Brom nicht in Reaktion getreten war, erwies sich nach Analyse und nach seinen Eigenschaften als Hexan. Er siedete bei 60—66°, besaß  $d_{20} = 0.6646$ , reagierte nicht mit Kaliumpermanganat und Nitriergemisch.

0.1570 g Subst.: 0.4798 g  $CO_2$ , 0.2266 g  $H_2O$ .  
 $C_6H_{14}$ . Ber. C 83.72, H 16.28.  
Gef. » 83.50, » 16.03.

Was die Äthylen-Kohlenwasserstoffe anbelangt, die sich mit Brom nicht verbunden hatten, so enthielten sie Amylene und Hexylene, deren Struktur wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden konnte.

Bei der Bearbeitung der ersten Fraktion vom Sdp. 24—100° mit Schwefelsäure (1.84) blieben von den 200 angewandten ccm 120 ccm ungelöster Kohlenwasserstoffe übrig. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen ging das Produkt hauptsächlich zwischen 24—130° über, reagierte nicht mit Nitriergemisch und entfärbte nicht Kaliumpermanganat. Das Ausbleiben der Reaktion der übrig gebliebenen Kohlenwasserstoffe mit Nitriergemisch beweist, daß in den Polymerisationsprodukten des Äthylens Benzol-Kohlenwasserstoffe fehlen, die sehr leicht durch diese Reaktion entdeckt werden können, selbst wenn sie in minimalen Mengen zugegen sind.

Fraktion 24—130°:  $d_{20} = 0.6481$ ,  $n_D = 1.35652$ .

Die Analyse gab folgende Resultate:

0.1356 g Subst.: 0.4188 g  $CO_2$ , 0.1910 g  $H_2O$ .  
Gef. C 84.23, H 15.65.

Die Analyse zeigt zweifellos, daß in dieser Fraktion sich eine gewisse Menge von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen befindet.

Um das Vorhandensein dieser Polymethylen-Kohlenwasserstoffe besser nachzuweisen, habe ich die nach der Bearbeitung der ersten Fraktion mit Schwefelsäure (1.84) erhaltenen Kohlenwasserstoffe einem vielfachen Fraktionieren unterworfen, wobei Fraktionen abgeschieden wurden, die zwischen beständigen Grenzen übergingen:

I. 70—80°; II. 105—128°.

I. Fraktion: 0.1749 g Subst.: 0.5328 g CO<sub>2</sub>, 0.2544 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 83.08, H 16.16.

II. Fraktion: 0.1862 g Subst.: 0.5784 g CO<sub>2</sub>, 0.2608 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 84.71, H 15.56.

Der Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 70—80° und  $d_{20} = 0.6733$  stellt Hexan mit einer Beimengung von Heptan dar.

Was den Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 105—128°,  $d_{20} = 0.7339$  betrifft, so enthält er merkliche Mengen von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen, weil der Gehalt an Kohlenstoff und die Dichte merklich höher sind als beim Octan: Sdp. 125°,  $d_{20} = 0.700$ .

Aus der zweiten und den folgenden Fraktionen blieben nach Bearbeitung mit Schwefelsäure (1.84) je nach der Temperaturerhöhung immer größere Mengen in Säure unlöslicher Kohlenwasserstoffe übrig. Bei Bearbeitung letzterer mit rauchender Schwefelsäure erfolgt beinahe gar keine Auflösung mehr. Die in Säure unlöslichen Kohlenwasserstoffe reagieren nicht mit Nitriergemisch und Kaliumpermanganat. Durch vielfache fraktionierte Destillation wurde eine Reihe Fraktionen, die in ziemlich beständigen Grenzen übergingen, abgesondert.

Fraktion 131—138°:  $d_{20} = 0.7389$ ,  $n_D = 1.40973$ .

0.1890 g Subst.: 0.5888 g CO<sub>2</sub>, 0.2582 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 84.96, » 15.17.

Diese Fraktion enthält bedeutende Mengen Nona-naphthen<sup>1)</sup>, Sdp. 135—136°,  $d_{20} = 0.7652$ . Außer diesem sind in dieser Fraktion Octan, Sdp. 125° ( $d_{20} = 0.700$ ) und Nonan, Sdp. 150° ( $d_{20} = 0.718$ ), enthalten.

Fraktion 148—154°:  $d_{20} = 0.7505$ ,  $n_D = 1.41695$ .

0.1783 g Subst.: 0.5566 g CO<sub>2</sub>, 0.2410 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 84.38, H 15.62.

Gef. » 85.14, » 15.01.

<sup>1)</sup> Alle Daten über Naphthene sind aus G. Höfers Werk: »Das Naphtha und seine Derivate« und von Markownikow und Oglobin entnommen.

Diese Fraktion, die nach dem Siedepunkt das Nonan vorstellen müßte, entspricht ihm durchaus nicht, weder nach der Analyse, noch nach dem spezifischen Gewicht: sie besteht hauptsächlich aus Polymethylen-Kohlenwasserstoffen.

Fraktion 159—164°:  $d_{20} = 0.7598$ ,  $n_D = 1.42188$ .

0.1841 g Sbst.: 0.5740 g CO<sub>2</sub>, 0.2440 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.03, » 14.73.

In dieser Fraktion befinden sich bedeutende Mengen Dekanaphthene:  $\alpha$ -Dekanaphthen Sdp. 160—162° und  $\beta$ -Dekanaphthen Sdp. 168—170° und  $d_{20} = 0.7929$ .

Fraktion 181—187°:  $d_{20} = 0.7945$ ,  $n_D = 1.430962$ .

0.1826 g Sbst.: 0.5750 g CO<sub>2</sub>, 0.2334 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.88, » 14.25.

In dieser Fraktion befindet sich Hendekanaphthen vom Sdp. 179—181°,  $d_{20} = 0.8119$ .

Fraktion 194—202°:  $d_{20} = 0.7972$ ,  $n_D = 1.43449$ .

0.1683 g Sbst.: 0.5270 g CO<sub>2</sub>, 0.2256 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.23, » 14.89.

Fraktion 200—210°:  $d_{20} = 0.7934$ ,  $n_D = 1.43923$ .

0.1675 g Sbst.: 0.5254 g CO<sub>2</sub>, 0.2170 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.55, » 14.39.

Die letzten beiden Fraktionen enthalten schon in bedeutenden Mengen Dodekanaphthen vom Sdp. 197°,  $d_{20} = 0.8005$ .

Fraktion 225—241°:  $d_{20} = 0.8192$ ,  $n_D = 1.44758$ .

0.1813 g Sbst.: 0.5730 g CO<sub>2</sub>, 0.2258 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 86.19, » 13.94.

Diese Fraktion enthält Tetradekanaphthen vom Sdp. 240—241°,  $d_{20} = 0.839$ .

Fraktion 240—250°:  $d_{20} = 0.8198$ ,  $n_D = 1.45029$ .

0.1776 g Sbst.: 0.5604 g CO<sub>2</sub>, 0.2242 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 86.05, » 14.00.

Diese Fraktion enthält bedeutende Mengen Pentadekanaphthen vom Sdp. 246—248°,  $d_{20} = 0.8265$ .

Fraktion 250—256°:  $d_{20} = 0.8216$ ,  $n_D = 1.45369$ .

0.1676 g Sbst.: 0.5278 g CO<sub>2</sub>, 0.2126 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 86.00, H 14.09.

Fraktion 270—290°:  $d_{20} = 0.8375$ ,  $n_D = 1.46049$ .

0.1888 g Sbst.: 0.5954 g CO<sub>2</sub>, 0.2370 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 86.01, H 13.94.

Fraktion 270—285°:  $d_{20} = 0.8364$ ,  $n_D = 1.45089$ .

0.1766 g Sbst.: 0.5574 g CO<sub>2</sub>, 0.2210 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 86.13, H 13.90.

Die letzten Fraktionen enthalten bedeutende Mengen Polymethylen-Kohlenwasserstoffe, aber da sich in ihnen eine Steigerung des Kohlenstoff- und eine Verminderung des Wasserstoffgehalts bemerkbar macht, so muß man zugeben, daß in ihnen irgendwelche Kohlenwasserstoffe vorliegen, die an Wasserstoff ärmer sind als die Polymethylen-Kohlenwasserstoffe.

Die Kondensationsprodukte, die über 280° unter gewöhnlichem Druck (VI. Fraktion) sieden, deren Menge 21% betrug, wurden unter vermindertem Druck (40 mm) destilliert, wobei die Fraktion 212—240° in Form eines dicken Öles von gelblicher Farbe abgesondert wurde. Starke Schwefelsäure löst aus ihr gegen 20% Kohlenwasserstoffe. Die unlöslichen Kohlenwasserstoffe sieden unter vermindertem Druck ebenso hoch und ihre Analyse ergab Folgendes:

0.1912 g Sbst.: 0.6050 g CO<sub>2</sub>, 0.2350 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 86.29, » 13.66.

$d_{20} = 0.8498$ ,  $n_D = 1.45609$ .

#### Polymerisation des Äthylens in Gegenwart von Tonerde.

Die beschriebenen Versuche der Polymerisation des Äthylens waren in einem eisernen Rohr ausgeführt worden. Um die Einwirkung der Katalysatoren zu konstatieren und aufzuklären, habe ich einen Versuch der Polymerisation des Äthylens in Gegenwart von Tonerde vorgenommen. Die Versuche wurden unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie oben beschrieben, nur waren in das Eisenrohr des Apparates 2—3 g Tonerde gebracht worden. Die Erwärmungstemperatur betrug 375°. Im ganzen wurden 190 g flüssige Kondensationsprodukte erhalten. Die Destillation ergab:

I. 95—100° . . .	20 g	III. 180—280° . . .	55 g
II. 100—180° . . .	30 g	IV. über 280° . . .	85 g

Beim Vergleich mit den Polymerisationsprodukten ohne Tonerde achte man darauf, daß man hier die doppelte Menge höher als 280° siedender Produkte erhält, trotzdem die Reaktionstemperatur sogar etwas niedriger war.

Die Analyse der zweiten Fraktion 100—180°, ohne vorherige Bearbeitung mit Schwefelsäure, gab folgende Resultate:

0.1344 g Sbst.: 0.4220 g CO<sub>2</sub>, 0.1760 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.63, » 14.54.

d<sub>20</sub> = 0.7454, n<sub>D</sub> = 1.40682.

Nach der Reaktion mit Schwefelsäure zu urteilen, enthält diese Fraktion gegen 50% Kohlenwasserstoffe mit Äthylenbindung; die organische Analyse weist darauf hin, daß, wenn auch Grenz-Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, sie doch in kleinerer Menge als in den Polymerisationsprodukten des Äthylens ohne Tonerde zugegen sind.

Die dritte Fraktion 180—280° gibt nach Bearbeitung mit Schwefelsäure (1.84) an ungelösten Kohlenwasserstoffen etwa 60%. Aus der zweiten und dritten Fraktion wurden nach Bearbeitung mit Schwefelsäure (1.84) die Fraktionen 128—138° und 225—240° abgesondert, welche analysiert wurden.

Fraktion 128—138°: d<sub>20</sub> = 0.7529, n<sub>D</sub> = 1.41013.

0.1537 g Sbst.: 0.4784 g CO<sub>2</sub>, 0.2106 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 84.88, » 15.22.

Fraktion 225—240°: d<sub>20</sub> = 0.8089, n<sub>D</sub> = 1.43771.

0.1764 g Sbst.: 0.5550 g CO<sub>2</sub>, 0.2260 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.75, » 14.29.

Die erste Fraktion enthält Nonan, die zweite Tetradekaphthen.

Im allgemeinen folgt, daß, obgleich die Tonerde einen gewissen Einfluß auf den Polymerisationsgang ausübt, die betreffenden Fraktionen dieselben Polymethylen-Kohlenwasserstoffe enthalten, die in den Polymerisationsprodukten des Äthylens ohne Tonerde vorhanden sind.

#### Polymerisation des Isobutylens.

Das Isobutylen wurde nach der von mir vorgeschlagenen Methode durch katalytische Zersetzung des Isobutylalkohols in Gegenwart von Tonerde erhalten. Die Polymerisationsbedingungen sind dieselben wie beim Äthylen. Die Kondensationsreaktion geht bei 380—390° vor sich, und ihr Gang ist völlig gleich demjenigen der Polymerisation des Äthylens.

Die nach der Kondensation des Isobutylens übrig gebliebenen Gase bestanden aus:

C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> 69.6, H<sub>2</sub> 10.8, C<sub>n</sub>H<sub>2n+n</sub> 20.1.

Die in einer Menge von 500 g erhaltenen Kondensationsprodukte des Isobutylens stellten eine durchsichtige Flüssigkeit von gelblicher Farbe dar und gaben bei der Destillation folgende Fraktionen:

I. 23—100° . . . 70 g	V. 215—260° . . . 82 g
II. 100—150° . . . 105 g	VI. 260—280° . . . 55 g
III. 150—190° . . . 55 g	VII. über 280° . . . 60 g
IV. 190—215° . . . 58 g	

Der Charakter der Kondensationsprodukte des Isobutylens ist im allgemeinen derselbe wie beim Äthylen, nur sind in den ersten zwei Fraktionen etwas mehr Kohlenwasserstoffe mit Äthylenbindung vorhanden, was sich dadurch erklärt, daß das Isobutylen fähig ist, leicht in seine Polymeren, Diisobutylen und Triisobutylen, überzugehen. Dadurch erklärt sich wohl auch der Umstand, daß nach Bearbeitung der Polymerisationsprodukte des Isobutylens mit Schwefelsäure (1.84) unlösliche Kohlenwasserstoffe übrig bleiben, die mit Nitriergemisch und Kaliumpermanganat reagieren. Um Kohlenwasserstoffe, die gegen die genannten Reagenzien unempfindlich sind, zu erhalten, muß man sie einer Bearbeitung mit rauchender Schwefelsäure unterwerfen; das gilt besonders für die ersten Fraktionen.

Aus den Kondensationsprodukten des Isobutylens wurden folgende Fraktionen abgesondert und analysiert:

Fraktion 95—130°:  $d_{20} = 0.7134$ ,  $n_D = 1.38563$ .

0.1322 g Sbst.: 0.4092 g  $\text{CO}_2$ , 0.1828 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 84.42, » 15.37.

Fraktion 105—120°:  $d_{20} = 0.7236$ ,  $n_D = 1.39619$ .

0.1405 g Sbst.: 0.4358 g  $\text{CO}_2$ , 0.1914 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 84.59, » 15.14.

Fraktion 190—210°:  $d_{20} = 0.7982$ ,  $n_D = 1.40014$ .

0.1545 g Sbst.: 0.4843 g  $\text{CO}_2$ , 0.2002 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.49, » 14.39.

Fraktion 215—235°:  $d_{20} = 0.8083$ ,  $n_D = 1.40602$ .

0.1825 g Sbst.: 0.5734 g  $\text{CO}_2$ , 0.2352 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.68, » 14.35.

Fraktion 250—265°:  $d_{20} = 0.8234$ ,  $n_D = 1.41313$ .

0.1758 g Sbst.: 0.5532 g  $\text{CO}_2$ , 0.2252 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.82, » 14.23.

Fraktion 265—285°:  $d_{20} = 0.8271$ ,  $n_D = 1.41273$ .

0.1695 g Sbst.: 0.5332 g  $\text{CO}_2$ , 0.2176 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.79, » 14.26.



Wie aus den Resultaten der Analysen zu ersehen ist, erscheinen als Polymerisationsprodukte des Isobutylens auch Polymethylen-Kohlenwasserstoffe, nur für die höheren Fraktionen ist keine Steigerung des Kohlenstoff- und ein Sinken des Wasserstoffgehaltes bemerkbar, was einen Unterschied von den höheren Fraktionen der Polymerisationsprodukte des Äthylens darstellt.

Die Untersuchung der Polymerisationsprodukte des Äthylens wie auch des Isobutylens führt zum Schluß, daß diese einige Reihen Kohlenwasserstoffe geben, unter denen zweifellos Grenz-, Äthylen- und Polymethylen-Kohlenwasserstoffe nachgewiesen worden sind. In den niedrigeren, unter 100° siedenden Fraktionen befinden sich hauptsächlich die Grenz-Kohlenwasserstoffe zusammen mit Äthylen-Kohlenwasserstoffen. In den höheren Fraktionen sind die Polymethylen-Kohlenwasserstoffe vorherrschend, deren Menge um so größer ist, je höher die Fraktion siedet; letzteres gilt nur bis zu einer gewissen Grenze, denn in den über 250° siedenden Fraktionen muß man die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen, die im Vergleich mit den Polymethylen-Kohlenwasserstoffen an Wasserstoff viel ärmer sind, annehmen.

Sehr interessant erscheint die Aufklärung der Frage über den Gang der Polymerisationsreaktion des Äthylens unter dem Einflusse der Wärme und der hohen Drucke. Es muß bemerkt werden, daß die Untersuchung dieser Reaktion viel Schwierigkeiten verursacht, da in Abwesenheit des Druckes uns die Polymerisation nicht gelingt, wie die speziell zu diesem Zwecke angestellten Experimente zeigten; bei langsamem Durchleiten des Äthylens durch ein Eisenrohr bei 600° verändert sich das Äthylen beinahe gar nicht; die Temperatur aber darf man nicht erhöhen, weil schon von 650° an die Polymethylen- wie auch die Grenz-Kohlenwasserstoffe sich zu zersetzen anfangen, wie das aus meinen Experimenten in der folgenden Arbeit zu ersehen ist.

Da aber die Polymethylen-Kohlenwasserstoffe das Hauptprodukt der Polymerisation des Äthylens bilden, so wäre es am wahrscheinlichsten anzunehmen, daß das Äthylen sich zu Hexamethylen und seinen Derivaten kondensiert, ähnlich wie Acetylen sich beim Erwärmen zu Benzol polymerisiert.

Wenn wir uns nun an den Umstand erinnern, daß Olefine in den Polymerisationsprodukten des Äthylens anwesend sind, so können wir annehmen, daß diese sich auch durch Polymerisation des Äthylens selbst oder aus Polymethylen-Kohlenwasserstoffen durch Spaltung des Ringes bilden konnten. Als Beweis für die letzte Annahme können die Versuche mit der Zersetzung des Hexamethylens, die in

der folgenden Abhandlung »Zersetzung des Hexamethylens« angeführt sind, dienen.

Was die Bildung der nur ein kleines Molekulargewicht besitzenden Grenz-Kohlenwasserstoffe bei der Polymerisation des Äthylens anbetrifft, so ist diese entweder durch Hydrogenisation der geschlossenen Kohlenwasserstoffe unter Spaltung des Ringes oder durch Abreißen der Seitenketten vom Polymethylenkern zu erklären.

Die Identität der Polymerisationsprodukte, die durch mich bei der Polymerisation des Äthylens und Isobutylens und durch Engler<sup>1)</sup> bei derjenigen des Amylens und Hexylens erhalten worden sind, kann dahin gedeutet werden, daß ein Teil der höheren Olefine in Äthylen zerfällt, welches der Polymerisation ebenfalls unterworfen ist, und daß der andere Teil der Olefine sich selbst zu substituierten Hexamethylenen polymerisiert, gleich wie substituierte Acetylen-Kohlenwasserstoffe bei der Polymerisation substituierte Benzole geben.

Die Gewinnung von Polymethylen- und Grenz-Kohlenwasserstoffen bei der Polymerisation des einfachsten Olefins, des Äthylens, ist noch in der Hinsicht interessant, daß sie die Möglichkeit gibt, einige Fragen in Betreff der organischen Entstehungshypothese des Naphthas aufzuklären.

### 392. W. Ipatiew und N. Dowgelewitsch:

#### **Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XXII. Zersetzung des Hexans und Hexamethylens; Isomerisation des Hexamethylens.**

[Aus dem Chem. Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1911.)

Die Bildung von Polymethylen- und anderen Kohlenwasserstoffen aus Äthylen bei dessen Polymerisation bewog uns, den Einfluß der hohen Temperaturen und Drucke, wie auch der Katalysatoren auf die Zersetzung des Hexans und Hexamethylens zu untersuchen.

Zur Zersetzung des Hexans<sup>2)</sup> (Sdp. 66–68°) und des Hexamethylens (80–80.5°) unter gewöhnlichem Druck wurden diese Kohlen-

<sup>1)</sup> B. 42, 4620 [1909].

<sup>2)</sup> Hexan wurde durch Fraktionieren aus dem käuflichen Hexan von Kahlbaum erhalten, Hexamethylen in großen Mengen im Ipatiewschen Apparate für hohe Drucke in Gegenwart von Nickeloxyd; es enthielt keine Spur Benzol.