

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 Engler¹⁾ 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 Hexans²⁾ (Sdp. 66–68°) und des Hexamethylens (80–80.5°) unter gewöhnlichem Druck wurden diese Kohlen-

¹⁾ B. 42, 4620 [1909].

²⁾ 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.

wasserstoffe durch ein erwärmtes Eisenrohr, in welches manchmal ein Katalysator eingeführt wurde, geleitet. Die Resultate dieser Versuche sind in folgender Tabelle gesammelt.

| Substanz | Menge der Subst. g | Katalysator | T° | Zeit in Std. | Menge der Gase in l | Analyse der Gase | | | Flüssige Produkte |
|--------------|--------------------|--------------------------------|------|--------------|---------------------|----------------------------------|------|------------------------------------|-------------------|
| | | | | | | C _n H _{2n} % | H % | C _n H _{2n+2} % | |
| Hexan | 90 | — | 710° | 2 | 17 | 50 | 8.4 | 41.6 | 67 g—37—72° |
| Hexan | 100 | Al ₂ O ₃ | 660° | 2.5 | 34 | 47.6 | 8.4 | 44.0 | 46 g—36—74° |
| Hexamethylen | 65 | Al ₂ O ₃ | 740° | 1 | 13 | 46.8 | — | — | 39 g—42—87° |
| Hexamethylen | 65 | — | 750° | 1 | 12 | 44.5 | 14.0 | 42.0 | 35 g—38—84° |
| Hexamethylen | 65 | Zinkstaub | 730° | — | — | — | — | — | — |
| Hexamethylen | 65 | Cu reduziert | 730° | — | — | — | — | — | — |

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, geht die Zersetzung des Hexans und Hexamethylens bei recht hohen Temperaturen 650—700° vorstatten; das Hexan zersetzt sich leichter als Hexamethylen, Tonerde trägt zu seiner Zersetzung beträchtlich bei. Die durch Zersetzung des Hexans und Hexamethylens erhaltenen Gase wurden in Brom geleitet. Auf Grund der Analyse der erhaltenen Bromüre kann man den Schluß ziehen, daß darin außer Grenz-Kohlenwasserstoffen noch Äthylen, Propylen und wahrscheinlich Isobutylen enthalten sind.

Was die nach der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe erhaltenen flüssigen Produkte anbetrifft, so enthalten sie, ausser unzersetztem Ausgangsmaterial, noch sehr unbedeutende Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die leicht durch Schwefelsäure (1.84) entfernt werden können; die unlöslich gebliebenen Kohlenwasserstoffe reagieren nicht mit Nitriergemisch und Kaliumpermanganat.

Zersetzung des Hexamethylens unter hohem Druck.

Die im Ipatiewschen Apparat für hohe Drucke ausgeführte Zersetzung des Hexans und Hexamethylens geht völlig anders vorstatten. Erstens findet sie bei viel niedriger Temperatur, etwa 500°, statt und manchmal mit einer so großen Schnelligkeit, daß der Versuch mit einer Explosion endigt. So z. B. fing das Hexan, im Apparat bis 510° erwärmt, an, sich so schnell zu zersetzen (schnelle Steigerung des Drucks), daß trotz Unterbrechung des Erwärmens Explosion erfolgte, wobei das Mannesmannsche Eisenrohr beinahe der ganzen Länge nach auseinander geborsten war. Alle übrigen Versuche wurden mit Hexamethylen ausgeführt, welches sich bei hohen Drucken viel stabiler als Hexan erwies.

Die Zersetzung des Hexamethylens wurde in Gegenwart von Tonerde unter folgenden Bedingungen vorgenommen: in jedes Rohr wurden 40 g Kohlenwasserstoff und 3 g Tonerde gebracht, die Erwärmung wurde bis auf 500—510° gesteigert, wobei der Druck im Apparat 110—120 Atm. erreichte; die ganze Erwärmung dauerte etwa 4 Stunden. Nach dem Erkalten war der Druck im Apparat gegen 15 Atm., und die Menge der entstandenen Gase betrug 3.5—4 l. Die Zeit des Erwärmens zu verlängern, wäre nicht rationell gewesen, da sich dann mehr Gase gebildet hätten, während es hier erwünscht schien, mehr flüssige Zersetzungsprodukte zu erhalten.

Eine Zersetzung des Hexamethylens ohne Tonerde findet bei derselben Temperatur nicht statt, und darum erscheint hier die Tonerde als Katalysator. Im ganzen waren 700 g Hexamethylen zersetzt und 400 g flüssige Zersetzungsprodukte erhalten worden.

Im Mittel bestanden die Gase aus: C_nH_{2n} 3.8 %; H_2 22.4 %; CH_4 73.5 %.

Die flüssigen Produkte wurden fraktioniert und in 10 Fraktionen geteilt:

I. 45—65°; II. 65—75°; III. 75—85°; IV. 85—100°; V. 100—130°; VI. 130—150°; VII. 150—200°; VIII. 215—250°; IX. 250—295°; X. 295—310°.

Alle Fraktionen entfärbten Kaliumpermanganat und reagierten mit Nitriergemisch; die zweite Reaktion war um so energischer, je höher die Fraktion siedete, so daß die VIII., IX. und X. Fraktion mit Nitriergemisch momentan Stickstoffoxyde gaben.

Zur Entfernung der Äthylen-Kohlenwasserstoffe wurden alle Fraktionen mit Schwefelsäure (1.84) bearbeitet, wobei sich herausstellte, daß ihr Gehalt für die verschiedenen Fraktionen 5—10 % betrug.

Nach Entfernung der Äthylen-Kohlenwasserstoffe wurden alle Fraktionen von neuem destilliert, wobei wieder 9 Fraktionen mit beinahe demselben Siedepunkt wie vor der Bearbeitung mit Schwefelsäure erhalten wurden. Alle Fraktionen wurden analysiert, die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

| | | | | | | |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| I. Fraktion: | 0.1188 g | Sbst.: | 0.3696 g | CO_2 , | 0.1540 g | H_2O , |
| II. | » | 0.1744 » | » | 0.5448 » | » | 0.2266 » |
| III. | » | 0.1730 » | » | 0.5428 » | » | 0.2256 » |
| IV. | • | 0.1400 » | » | 0.4428 » | » | 0.1686 » |
| V. | » | 0.3227 » | » | 1.0332 » | » | 0.3766 » |
| VI. | » | 0.1881 » | » | 0.5962 » | » | 0.2208 » |
| VII. | » | 0.1981 » | » | 0.6350 » | » | 0.2250 » |
| VIII. | » | 0.1958 » | » | 0.6388 » | » | 0.1956 » |
| IX. | » | 0.2176 » | » | 0.7240 » | » | 0.1992 » |

| Fraktion | Sdp. | Organische Analyse | | Spez. Gew. d_4^{20} | Brechungs- index |
|----------|----------|--------------------|-------|--------------------------|---------------------|
| | | C % | H % | | |
| I. | 45—65° | 85.21 | 14.47 | 0.7471 | 1.40752 |
| II. | 65—77° | 85.19 | 14.44 | 0.7535 | 1.40882 |
| III. | 75—80° | 85.56 | 14.48 | 0.7643 | 1.41383 |
| IV. | 79—82° | 86.28 | 13.38 | 0.7738 | 1.41655 |
| V. | 92—105° | 87.32 | 12.96 | 0.7870 | 1.43096 |
| VI. | 125—150° | 86.44 | 13.02 | 0.8255 | 1.44010 |
| VII. | 150—170° | 87.41 | 12.62 | 0.8602 | 1.4480 |
| VIII. | 210—250° | 88.92 | 11.08 | 0.9017 | 1.49182 |
| XI. | 250—280° | 90.74 | 10.17 | 0.9363 | 1.52272 |

Keine der Fraktionen entfärbte Kaliumpermanganat; mit Nitriergemisch reagierten die ersten fünf Fraktionen nicht; von der VI. Fraktion (Sdp. 125—150°) an rief das Nitriergemisch schon eine Reaktion hervor, was auf Anwesenheit von Benzol-Kohlenwasserstoffen hinweist.

In Anbetracht der Analysen der ersten 3 Fraktionen müssen wir zum Schlusse kommen, daß in ihnen keine Grenzkohlenwasserstoffe enthalten sein können, weil deren Gegenwart den Wasserstoffgehalt vergrößern würde, letzterer entspricht aber vollkommen der Formel von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen; auf Grund der Reaktionen kann hier kein Benzol vorhanden sein.

Aus allen diesen Daten folgt, daß in diesen Fraktionen im Hinblick auf ihren niedrigen Siedepunkt sich eine bedeutende Menge des Isomeren des Hexamethylens — Methyl-pentamethylen — befinden muß; wie weiter zu ersehen ist, hat sich diese Annahme völlig bestätigt.

Was die Fraktionen, von der V. an, anbetrifft, so ist die Gegenwart von Benzol-Kohlenwasserstoffen in ihnen durch die Daten der Analyse (der Kohlenstoffgehalt fängt an zu steigen, der Wasserstoffgehalt zu sinken), wie auch dadurch bestätigt, daß beim Einwirken des Nitriergemisches erhalten worden sind: aus der VI. Fraktion eine Nitroverbindung mit dem Schmp. 160—163°, aus der VII. Fraktion — eine Nitroverbindung mit dem Schmp. 148—150°.

In den höheren Fraktionen muß man außer Grenzkohlenwasserstoffen auch mehrkernige Kohlenwasserstoffe annehmen, weil sie hohe Siedepunkte besitzen und große Quantitäten Kohlenstoff enthalten. So entspricht z. B. die letzte (IX.) Fraktion ihrem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte nach dem Xylol, aber dem Siedepunkte nach nähert sie sich den mehrkernigen Kohlenwasserstoffen.

Isomerisation des Hexamethylens zu Methyl-pentamethylen.

Die ersten drei, durch Erwärmen des Hexamethylens erhaltenen Fraktionen wurden einer Destillation unterworfen, wobei eine ziemlich bedeutende Fraktion 69—73° abgeondert wurde, welche allseitig untersucht wurde.

0.1894 g Sbst.: 0.5960 g CO₂, 0.2416 g H₂O.

C₆H₁₂. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 84.79, » 14.11.

$d_0^{20} = 0.7518$. $n_D = 1.40943$. $M_D = 27.64$.

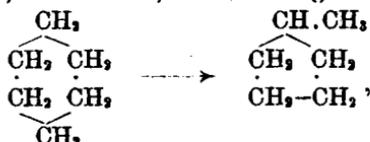
Wenn man die erhaltenen Daten mit den Größen vergleicht, die das Methyl-pentamethylen charakterisieren, welches von N. Kischner¹⁾ durch Isomerisation des Hexamethylens unter Einwirkung von Jodwasserstoff erhalten worden ist, so haben wir eine vollständige Identität. Das Methyl-pentamethylen siedet nach den Angaben Kischners¹⁾ bei 71—73°; $d_0^{20} = 0.7498$ und hat $n_D = 1.4101$.

Um uns noch mehr zu überzeugen, daß der durch Erwärmen des Hexamethylens in Gegenwart von Tonerde erhaltene Kohlenwasserstoff Methyl-pentamethylen ist, wurde die Fraktion 69—73° einer Nitrierung nach M. Konowalows Methode unterworfen.

Acht zugeschmolzene Röhren mit je 2 ccm Kohlenwasserstoff und je 12 ccm Salpetersäure (1.08) wurden im Ölbad bis auf 120° während 24 Stdn. erwärmt. Die dunkel gewordene Kohlenwasserstoffschicht, mit Soda gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, wurde einer Destillation unterworfen. Nach dem Abdestillieren des nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffs ging ein Nitroprodukt vom Sdp. 179—181° über. Nach der Untersuchung erwies sich die Nitroverbindung als eine tertiäre, da die Probe mit Kalilauge und die M. Konowalowsche Reaktion auf primäre und sekundäre Nitroverbindungen negative Resultate gaben.

Der nicht angegriffene Kohlenwasserstoff wies bei der Destillation einen beständigen Sdp. 70—74° auf und besaß $d_0^{20} = 0.7551$; folglich ist der nicht nitrierte Kohlenwasserstoff auch Methyl-pentamethylen.

Auf Grund der angeführten Versuche müssen wir zum Schlusse kommen, daß der sechsgliedrige Polymethylenring fähig ist, unter Einfluß des Katalysators, der Tonerde, in einen fünfgliedrigen überzugehen:



¹⁾ *J.* 29, 594 [1897].

welcher nach Baeyers Hypothese stabiler ist als der sechsgliedrige, sowohl gegen chemische Reagenzien wie auch gegen hohe Temperaturen.

Diese katalytische Isomerisation des Hexamethylens zu Methylpentamethylen ist ähnlich derjenigen, welche durch den einen von uns¹⁾ bei Isopropyläthylen, Trimethylen und *gem*-Dimethyltrimethylen beobachtet worden ist. Der Trimethylenring spaltet sich unter dem Einfluß des Erwärmsens und eines Katalysators und gibt einen Äthylenkohlenwasserstoff. Im gegebenen Falle beobachteten wir den Übergang des einen Ringes unter dem Einfluß desselben Katalysators in einen anderen stabileren, aber dadurch ist die Möglichkeit einer anderen Isomerisation des Hexamethylens in das Olefin Hexylen nicht ausgeschlossen. Dies stellten wir auch wirklich fest, da in den flüssigen, nach dem Erwärmen des Hexamethylens erhaltenen Produkten stets ein ungesättigter Kohlenwasserstoff enthalten ist, der nach seinem Schmelzpunkt und nach seinen Eigenschaften eines der Hexylene darstellt. Nur ist zu beachten, daß die Isomerisation des Hexamethylens zu Methylpentamethylen nur unter hohem Drucke von statten geht, da ein speziell angestellter Versuch mit Erwärmung bis 760° bei gewöhnlichem Drucke die Abwesenheit von Methylpentamethylen in den Zersetzungsprodukten erwies. Somit übt nicht nur die Temperatur und der Katalysator, sondern auch der Druck einen Einfluß auf die Isomerisationen organischer Verbindungen aus.

393. Roland Scholl und Emil Schwinger: Abbau des 1.2-Benz-anthrachinons (>Naphthanthrachinons<) zur Anthrachinon-1.2-dicarbonssäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1911.)

Den Anstoß zu den im Folgenden mitgeteilten Versuchen gab der Wunsch, die noch unbekannte Anthrachinon-1.2-dicarbonssäure (I) in die Hand zu bekommen, um sie in Form ihres Anhydrides in derselben Weise für den Aufbau kondensierter Kerne der Anthrachinon-Reihe zu verwenden, z. B. des 1.2-Phthaloyl-anthra-

¹⁾ Ipatiew, B. 36, 2004, 2014 [1903].