

$(\text{CH}_6\text{N}_2)_3(\text{SO}_4)_4$. Ber. C 6.79, H 4.90, N 15.85, SO_4 72.49.
Gef. » 6.63, » 5.00, » 15.80, » 72.55.

Erhitzt man salzsaures Methylendiamin mit Formaldehydlösung, so entweicht Kohlensäure unter Bildung von salzsaurem Methylamin.

Fügt man zu einer wäßrigen Lösung des salzsauren Methylendiamins Natriumnitrit, so entweicht Stickstoffgas, und man beobachtet eine schaumartige Abscheidung, die in Äther aufgenommen werden kann. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet sie gelblich gefärbte Nadeln, die unscharf zwischen 100° und 105° schmelzen. Sie entwickelt mit starken Säuren nitrose Dämpfe.

Die Gesamteigenschaften des Produktes deuten darauf hin, daß es im wesentlichen aus dem von F. Mayer¹⁾ studierten Trinitroso-trimethylen-triamin besteht. Die zu niedrige Stickstoffzahl deutet auf Verunreinigung mit stickstoffärmeren Körpern, wahrscheinlich mit Dinitroso-pentamethylen-tetramin.

0.0778 g Sbst.: 31.6 ccm N (18° , 768 mm).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3$. Ber. N 48.27. Gef. N 47.16.

Ich war mit dem Studium der Einwirkung von Aldehyden auf Methylendiamin beschäftigt, als durch den Ausbruch des Krieges mein Laboratorium wegen Umwandlung unseres Anstaltsgebäudes in ein Militärlazarett geschlossen werden mußte. Ich hoffe, nachdem der Friede zurückgekehrt sein wird, bald über weitere Ergebnisse dieser Arbeit berichten zu können.

Bremen, Chem. Laboratorium der techn. Staatslehranstalten.

388. Hans Stobbe: Polymerisationen und Depolymerisationen in Lösungen.

(Eingegangen am 2. Oktober 1914.)

Styrol ist spontan noch nie vollständig in reines Metastyrol verwandelt worden; immer sind Reste des Ausgangskohlenwasserstoffes übrig geblieben. Diese Tatsache mußte zu der Vermutung führen, daß in solchen homogenen Systemen schließlich ein Gleichgewicht entstände, und daß also jeder Polymerisation als Gegenreaktion eine Depolymerisation zuwiderliefe. Für die Untersuchung dieser Frage schienen Lösungen geeigneter zu sein als die reinen Kohlenwasserstoffe selbst.

¹⁾ B. 21, 2883 [1888].

Styrol und Metastyrol.

(Nach Versuchen von Fritz Reuß und Alfred Lippold.)

Versuch I (mit Styrol). Eine 8.58-prozentige benzolische Lösung von Styrol wurde in Glasröhren zur einen Hälfte im Dunklen aufbewahrt, zur anderen Hälfte 2 Monate mit Sonnenlicht bestrahlt. Während die verdunkelte Lösung unverändert blieb, stieg der Brechungsexponent der belichteten Lösung N_C^{20} von 1.49957 auf 1.50048.

Versuch II (mit Metastyrol). Eine 2.2-prozentige benzolische Lösung des reinen Metastyrols wurde in gleicher Weise behandelt. Die unbelichtete Lösung blieb unverändert. Die 2 Monate lang belichtete Lösung zeigte ein Sinken des Brechungsexponenten N_C^{20} von 1.49888 auf 1.49842.

Versuch III (mit Styrol) und Versuch IV (mit Metastyrol). 5-prozentige benzolische Lösungen der Kohlenwasserstoffe wurden in Uviolröhrchen eingeschmolzen und bei Außentemperatur belichtet. Die parallel laufenden Dunkelversuche hatten die gleiche Temperatur.

a) Belichtungsversuche.

Dauer der Belichtung in Tagen	N_C^{20}	
	Styrol-Lösung	Metastyrol-Lösung
0	1.49883	1.50125
20	1.49911	1.50125
32	1.49939	1.50125
95	1.49994	1.50116
230	1.49994	1.50116

b) Dunkelversuche. Die Exponenten beider Lösungen blieben unverändert.

Das Steigen der Werte der belichteten Styrol-Lösungen deutet auf Metastyrol-Bildung, das Sinken der Werte der belichteten Metastyrol-Lösung auf Styrol-Bildung. Daß diese Vorgänge tatsächlich erfolgt waren, ließ sich leicht feststellen. Die belichtete Lösung gab auf Zusatz von Alkohol eine Fällung von Metastyrol. Die belichtete, dünnflüssiger gewordene Metastyrol-Lösung entfärbte Permanganat-Lösung, während die verdunkelte Metastyrol-Lösung, die auch ihre Glycerinkonsistenz beibehalten hatte, sich indifferent dagegen verhielt¹⁾.

Hieraus folgt, daß die beiden Lösungen einem Gleichgewicht



zustreben.

¹⁾ Über das chemische Verhalten des ungesättigten Styrols und des gesättigten Metastyrols siehe Stobbe und Posnjak, A. 371, 265 [1910].

Diese durch Licht hervorgerufenen Polymerisationen und Depolymerisationen erinnern lebhaft an die wechselseitigen Isomerisationen

Labiles Isomeres \rightleftharpoons Stabiles Isomeres,
die von mir und Wilson für langwelliges Licht an den stereoisomeren Nitrobenzal-desoxybenzoinen¹⁾ und von Stoermer²⁾ für das Ultraviolettlicht an einer langen Reihe stereoisomerer Äthylenkörper beobachtet worden sind.

Stilben und Distilben.

(Nach Versuchen von Fritz Dünnhaupt.)

Ciamician und Silber³⁾ haben durch eine mehr als zweijährige Insolation einer benzolischen Stilbenlösung ein krystallinisches Distilben erhalten. Wir haben diesen Versuch wiederholt und gefunden, daß die Bildung des Polymeren schon nach dreitägiger Belichtung durch eine Erhöhung des Brechungsexponenten der Lösung zu erkennen ist. Während hiernach die leichte Polymerisierbarkeit des Stilbens erwiesen ist, haben wir bei dem umgekehrten Parallelversuche der dreitägigen Belichtung einer äquimolaren benzolischen Distilbenlösung keine Abnahme des Exponenten beobachten können. Diese Resultate führen in Anlehnung an die obigen Ausführungen zu dem Schlusse, daß das Distilben in Benzollösung nur langsam oder nur zu einem sehr geringen Betrage depolymerisiert wird und daß in diesem Falle das Gleichgewicht

Stilben \rightleftharpoons Distilben

sehr zugunsten der rechten Seite der Gleichung verschoben sein muß.

Wir haben dann weiterhin Stilben in Alkohol-, Äther-, Chloroform-, Trichloräthylen- und Pyridinlösungen belichtet, ohne daß, abgesehen von geringen Verharzungen, eine Veränderung des Kohlenwasserstoffes eingetreten wäre. Hieraus folgt, daß die Polymerisationsreaktion sehr von dem Lösungsmittel abhängig ist, oder daß das Gleichgewicht in den zuletzt genannten Lösungsmitteln ganz nach der linken Seite der Gleichung neigt.

¹⁾ A. 374, 237 [1910].

²⁾ B. 42, 4865 [1909]; 44, 637 [1911]; 46, 1251 [1913].

³⁾ B. 35, 4129 [1902].