

2. W. Ipatiew und N. Kljukwin: Polymerisations-Erscheinungen unter der gemeinschaftlichen Einwirkung von Aluminiumoxyd und metallischem Eisen bei hohen Temperaturen und Drucken.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Artillerie-Akademie, Leningrad.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1924.)

Zahlreiche Untersuchungen, die in der letzten Zeit unter Anwendung des von Ipatiew als Katalysator für die Dehydratation, Polymerisation und Isomerisation organischer Verbindungen eingeführten Aluminiumoxyds veröffentlicht worden sind, zeigen, daß diesem Stoffe bei den Reaktionen der organischen Verbindungen eine höchst wichtige Rolle beizumessen ist.

Schon zu Beginn des Studiums solcher Reaktionen wurde von dem einen von uns¹⁾ darauf hingewiesen, daß der Grund der katalytischen Wirkung des Aluminiumoxyds in seiner Fähigkeit liegt, Verbindungen mit Wasser verschiedenen Beständigkeitsgrades zu bilden. Inzwischen sind dann von verschiedenen Autoren zahlreiche Untersuchungen in der Absicht unternommen worden, den wahren Charakter dieser interessanten Verbindungen klar zu legen, deren nähere Kenntnis wahrscheinlich auch die von ihnen hervorgerufenen katalytischen Prozesse selbst beleuchten würde.

Es kann sich hier um eine Adsorption von Wasserdämpfen in Form eines Häutchens auf der Oberfläche der Tonerde handeln, ähnlich wie dies bei den Untersuchungen von Langmuir²⁾ über die Adsorption des Sauerstoffs durch Platin der Fall ist. Ein im evakuierten Röhrchen befindliches Platinblättchen adsorbiert den Sauerstoff, und zwar momentan so weit, bis die adsorbierte Menge einer monomolekularen Schicht entspricht. Diese Deutung der katalytischen Erscheinungen, welche Langmuir auf Grund seiner Versuche gibt, steht mit den Ausführungen in vollem Einklang, die von Ipatiew³⁾ zur Erklärung der Reduktions- und Oxydationskatalyse unter der Einwirkung der Oxyde herangezogen worden sind, sowie mit den Arbeiten von Willstätter, welcher die Rolle der Oxyde bei der Katalyse mittels Platinschwamms klargestellt hat. Die bei der Adsorption und Bildung solcher Häutchen wirkenden Kräfte müssen denjenigen ähnlich sein, die bei der Bildung der Krystallohydrate oder Ammoniakate tätig sind.

Es wurde nun von dem einen von uns seinerzeit gezeigt, daß die Äthylen-Kohlenwasserstoffe unter Druck und besonders in Gegenwart von Aluminiumoxyd bei 400–450° einer Polymerisation unterliegen, wobei sich eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen verschiedener Konstitution bildet, hauptsächlich aber Polymethylen-Kohlenwasserstoffe entstehen.

Auf Grund dieser Tatsachen erschien die Annahme als die wahrscheinlichste, daß das Äthylen zu Hexamethylen und seinen Abkömmlingen kondensiert werden würde, wie sich z. B. Acetylen zu Benzol polymerisiert. Bei der Polymerisation des Äthylens unter Druck enthielt das Reaktionsprodukt jedoch nur ungefähr 35–37% einer unter 150° siedenden Fraktion, während das Übrige aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen bestand. Es erschien deswegen sehr interessant, solche besonderen Bedingungen für die Kondensation des Äthylens aufzusuchen, welche zu der maximalen

¹⁾ W. Ipatiew, B. **37**, 2996 [1904]. ²⁾ Langmuir, Am. Soc. **40**, 1361 [1918].³⁾ Ipatiew, B. **35** und **36** [1902, 1903].

Ausbeute an leicht siedenden Produkten führten. Im besonderen war zu erwarten, daß in Gegenwart von Alkohol- und Wasserdämpfen die weitere Polymerisation verhindert und die Ausbeute an leichten Kohlenwasserstoffen erhöht werden würde.

Zu diesem Zweck wollten wir versuchen, die Polymerisation des Äthylens im Moment seiner Bildung durch Erhitzen von Äthylalkohol mit Tonerde unter Druck zu bewerkstelligen. Unsere Vermutung, daß unter diesen Bedingungen eine größere Ausbeute an leicht siedenden Kohlenwasserstoffen erhalten werden müßte, hat sich dann auch vollständig bestätigt, da das Reaktionsprodukt hauptsächlich aus Polymethylen-Kohlenwasserstoffen bestand.

Die Reaktion wurde so ausgeführt, daß in den Hochdruckapparat, und zwar in sein inneres, in diesem Falle eisernes Rohr, der Äthylalkohol und die Tonerde eingebracht und der Apparat dann im elektrischen Ofen 6 Stdn. auf 530—540° erhitzt wurde. Das nach dem Abkühlen des Apparates und dem Ablassen der Gase erhaltene Reaktionsprodukt bestand aus zwei Schichten, deren Untersuchung ergab, daß sowohl in der oberen wie in der unteren Schicht auch Sauerstoffverbindungen enthalten sind, von welchen sich die meisten als in Wasser löslich erwiesen. Der Gehalt der oberen Schicht an diesen wasserlöslichen Verbindungen erreichte 35%, während der wasserunlösliche Rest nach der speziellen Untersuchung aus Kohlenwasserstoffen, und zwar vorwiegend aus Polymethylen-Kohlenwasserstoffen, bestand.

Die aus dieser oberen Schicht mit Wasser extrahierten Stoffe sind dann aus der wäßrigen Lösung mit Pottasche wieder ausgeschieden worden und erwiesen sich als Acetaldehyd, Aceton und Isopropylalkohol. Außerdem wurden aus den höher siedenden Fraktionen noch Methyl-äthylketon und Methyl-äthyl-carbinol sowie wahrscheinlich auch Acetal isoliert. Die Trennung und die Analyse dieser Produkte bereitete uns viele Schwierigkeiten, da sich diese Stoffe in ihren Eigenschaften und besonders in ihren Siedepunkten ziemlich nahestehen. Auch in der unteren Schicht der Reaktionsprodukte waren bedeutende Mengen von Aceton und Isopropylalkohol enthalten.

Da die Dehydratation des Alkohols schon gegen 400° vor sich geht, während seine zur Bildung von Aldehyd führende Zersetzung unter dem Einfluß von metallischem Eisen erst oberhalb 500° einsetzt, konnte man erwarten, daß die letztere katalytische Reaktion, d. h. die Aldehyd-Bildung, unter unseren, oben erwähnten Versuchsbedingungen überhaupt nicht eintreten und sich die gesamte Alkoholmenge in Äthylen und Wasser spalten würde, bevor der Aldehyd sich bilden konnte.

Der wirkliche Reaktionsverlauf war aber ein anderer: Unter den angegebenen Bedingungen findet unter dem Einfluß der Eisenwände auch die katalytische Zersetzung des Alkohols unter Aldehyd-Bildung statt, und das Reaktionsprodukt besteht schließlich nicht nur aus den durch Polymerisation des Äthylens entstandenen Kohlenwasserstoffen, sondern auch aus Sauerstoffverbindungen, welche ihrerseits nichts anderes als Produkte der Aldehyd-Polymerisation unter dem Einfluß des Aluminiumoxyds darstellen.

Diese letztere Reaktion ist von ganz besonderem Interesse, da hier noch mehr als sonst die Analogie zwischen der Wirkung eines an-

elektrischen Ofen 6 Stdn. auf 530—540° erhitzt. Der Druck während der Reaktion erreichte im Maximum 240—260 Atm. und sank nach dem Abkühlen auf etwa 40—42 Atm. Das Produkt bestand aus zwei Schichten: einer oberen, gelblichen und einer unteren, vollständig farblosen. Aus 80 ccm Alkohol wurden im Mittel 22 ccm der oberen und 30—34 ccm der unteren Schicht erhalten. Bei jedem Versuch entwickelten sich ungefähr 19—20 l Gas.

Die Resultate einiger Analysen dieses Gases sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Datum	CO ₂	C _n H _{2n}	CO	O	H	CH ₄	N
3. V. 22	17.6	2.4	5.6	1.0	31.2	41.1	1.1 %
11. IX. 22	16.0	2.0	6.8	1.2	24.8	49.2	—
12. IX. 22	14.0	3.6	6.8	1.2	26.8	49.2	—
19. IX. 22	16.8	1.2	4.8	2.0	27.2	46.4	1.6 „
2. I. 22	20.8	1.6	2.6	1.2	21.2	53.0	—

Der aus diesen Zahlen ersichtliche, ziemlich hohe Gehalt an Kohlensäure kann, wie gesagt, nur durch die Bildung von Essigsäure nach der Reaktion von Cannizzaro erklärt werden. Wenn man annimmt, daß die Hälfte des zur Reaktion verwendeten Äthylalkohols der Zersetzung unter Bildung von Aldehyd unterliegt und der Aldehyd dann unter der Einwirkung der Tonerde vollständig in Alkohol und Essigsäure übergeht, so müßten sich bei jedem Versuch ungefähr 21 g Essigsäure bilden.

Die Berechnung der Gasanalyse ergibt andererseits, daß die Menge der sich in jedem Versuch bildenden Kohlensäure ungefähr 7—8 g beträgt. Auf Grund der katalytischen Zersetzung der Essigsäure in Aceton, Kohlensäure und Wasser, entsprechend der Gleichung: $2 \text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, kann nun die Menge der in diesem Sinne zersetzten Essigsäure berechnet werden, und diese Berechnung ergibt dann wiederum 21 g. So erscheint es höchst wahrscheinlich, daß die eine Hälfte des zu den einzelnen Versuchen verwendeten Alkohols für die Bildung von Aldehyd verbraucht wird, welcher dann seinerseits der Reaktion von Cannizzaro unterliegt. Ein gewisser Bruchteil der zweiten Hälfte des in Arbeit genommenen Alkohols sowie ein Teil des bei der Cannizzaroschen Reaktion neu entstehenden Alkohols kann dann seinerseits wieder Aldehyd ergeben, der nunmehr der Keton- oder Aldol-Kondensation unterliegt.

Der Rest des Äthylalkohols zersetzt sich unter dem Einfluß der Tonerde in Äthylen und Wasser, wobei das gesamte Äthylen, wie die Analysen zeigen, sich zu den höheren Kohlenwasserstoffen polymerisiert.

Die Untersuchung der oberen Schicht (s. o.).

Es standen insgesamt 1350 g der oberen Schicht zur Verfügung. Beim Waschen mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens Wasser trat eine Verminderung dieser Schicht um 16% ein, so daß man schließlich 1154 g eines mit Chlorcalcium getrockneten Produktes erhielt.

Bei der Destillation mit einem Dephlegmator ergaben sich folgende Fraktionen:

1. 20—80°	443 g	4. 180—210°	52 g
2. 80—150°	390 g	5. 210—240°	30 g
3. 150—180°	87 g	6. > 240°	35 g

Die Ausbeute an unter 150° siedenden Anteilen betrug 72%, bezogen auf die ausgewaschene und getrocknete obere Schicht. Dieser Betrag kann aber nicht als Ausbeute an Kohlenwasserstoffen angenommen werden, weil sich später herausstellte, daß die einzelnen Fraktionen der oberen Schicht noch eine bedeutende Löslichkeit in Wasser zeigen und folglich Sauerstoffverbindungen enthalten. Außerdem ergab sich ein erheblicher Verlust bei der Destillation des Produktes, welcher durch den merklichen Gehalt dieser Fraktionen an Acetaldehyd bedingt wurde.

Bei der weiteren Destillation sind folgende Fraktionen erhalten worden:

1. 20—60°; 2. 60—80°; 3. 80—100°; 4. 100—125° und 5. 125—150°.

Die erste Fraktion (20—60°) enthält bedeutende Mengen Acetaldehyd. Bei der Bromierung einer Probe vom Sdp. 30—40° stellte sich heraus, daß dieselbe bis zu 25% aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, im besonderen aus Amylen, bestand, da das erhaltene Dibromid bei einer Temperatur von 152—160° siedete. Der nach der Bromierung verbliebene Kohlenwasserstoff entfärbte Kaliumpermanganat nicht mehr und siedete bei 30—32°.

Die zweite Fraktion (60—80°) und die dritte (80—100°) wurden einer mehrmaligen Behandlung mit Wasser unterworfen, weil es sich zeigte, daß dieselben noch weitere wasserlösliche Produkte enthielten. Diese Behandlung mit Wasser mußte 5-mal wiederholt werden, bis die obere Schicht bei nochmaligem Auswaschen keine weitere Volumenverminderung mehr erlitt; dabei gingen ca. 30% in die wäßrige Lösung über. Die schließlich verbliebene wasserunlösliche Schicht wurde mit Chlorcalcium getrocknet und einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Der Wasserauszug aus den Fraktionen 60—80° und 80—100° wurde mit Pottasche ausgesalzen und dann seinerseits der Destillation unterworfen. Das Produkt ging bei 80—90° über, besaß Alkohol-Geruch und zeigte nach dem Trocknen mit Bariumoxyd denselben Siedepunkt. Es reagierte mit Natrium unter Wasserstoff-Entwicklung, setzte sich mit Phosphorpentachlorid um und gab bei der Analyse:



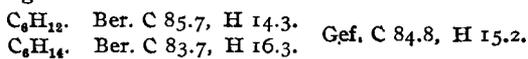
Nach allen diesen Ergebnissen muß das Produkt als Isopropylalkohol angesprochen werden. Der kleine Überschuß an Kohlenstoff kann durch Beimischung von Methyl-äthyl-carbinol und Methyl-äthyl-keton erklärt werden, deren Anwesenheit in den Reaktionsprodukten sich dann auch vollständig bestätigen ließ.

Die in Wasser unlösliche obere Schicht wurde ihrerseits einer fraktionierten Destillation mit dem Dephlegmator unterworfen; dabei wurden erhalten:

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| 1. 62—68° 61 g | 4. 84—94° 28 g |
| 2. 68—74° 22 g | 5. 94—104° 53 g |
| 3. 74—84° 30 g | 6. 104—114° 18 g |

Die Fraktion 62—68° enthält ca. 30% ungesättigter Kohlenwasserstoffe, was durch die Reaktion mit konz. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 bewiesen wurde.

Die Analyse ergab:



Bei der Hydrierung dieser Fraktion unter Druck in Gegenwart von Nickeloxyd wurde ein Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 61–66°, dem spez. Gew. 0.688 und dem $n = 1.3840$ (14°) erhalten, welcher Kaliumpermanganat nicht entfärbte.

Seine Analyse ergab: C 84.02, H 15.80.

Diese Zahlen zeigen, daß die Fraktion 62–68° hauptsächlich aus Hexan mit 30% Hexylen besteht und auch noch kleine Mengen eines Polymethylen-Kohlenwasserstoffs enthält.

Die Fraktion 68–74° enthielt ebenfalls 30% ungesättigter Kohlenwasserstoffe und besaß die Zusammensetzung:

C₈H₁₈. Ber. C 85.7, H 14.3. Gef. C 84.65, H 14.77.
 $n = 1.3940$; spez. Gew. $^{15}/_0$ 0.7096.

Diese Analyse zeigt, daß ein großer Prozentgehalt an Polymethylen-Kohlenwasserstoffen vorhanden war.

Die Fraktion 84–94° wurde der Hydrierung in Gegenwart von Nickel-oxyd bei 240–260° unterworfen. Der hiernach resultierende Kohlenwasserstoff entfärbte Kaliumpermanganat nicht und ergab bei der Destillation zwei Fraktionen: 1. 83–93° und 2. 93–100°:

Fraktion 83–93°:

C₇H₁₄. Ber. C 85.7, H 14.3. Gef. C 85.15, 84.93, H 14.89, 14.91.
 C₇H₁₈. Ber. C 84.00, H 16.00, Spez. Gew. $^{15}/_0$ 0.7024.

Fraktion 93–100°:

C₇H₁₄. Ber. C 85.7, H 14.3. Gef. C 85.02, 84.93, H 14.90, 14.94.
 C₈H₁₈. Ber. C 84.2, H 15.8. Spez. Gew. $^{15}/_0$ 0.7258; $n = 1.4010$ (15°).

Die Analyse des hydrierten Produktes zeigt, daß auch die Fraktion 84–94° zweifellos zum größten Teil aus Polymethylen-Kohlenwasserstoffen besteht.

Die Fraktion 94–104° enthält, wie die Behandlung mit Schwefelsäure zeigt, ebenfalls 30% ungesättigter Kohlenwasserstoffe; bei der Hydrierung dieser Fraktion unter Druck bei 260–280° wurde ein Produkt erhalten, welches Permanganat-Lösung ebenfalls nicht entfärbte und bei der Destillation in zwei Fraktionen zerfiel: 1. 90–98° und 2. 98–108°.

Fraktion 90–98°:

C₈H₁₈. Ber. C 85.7, H 14.3. Gef. C 85.02, 84.89, H 14.96, 15.07.
 Spez. Gew. $^{15}/_0$ 0.7272; $n = 1.4035$ (15°).

Fraktion 98–108°:

Gef. C 85.30, —, H 14.50, 14.37.
 Spez. Gew. $^{15}/_0$ 0.7378; $n = 1.4080$ (15°).

Auch in diesem Falle zeigen die Analysenresultate und die Eigenschaften der erhaltenen Produkte, daß wir es mit Polymethylen-Kohlenwasserstoffen zu tun haben.

Die vierte Fraktion (100–125°) (S. 8), insgesamt 196 g, wurde mit Wasser behandelt, wobei in die wäßrige Lösung etwa 25% übergingen. Das aus der Lösung mit Pottasche ausgesalzene Produkt wurde — wie immer — der Destillation unterworfen und gab hierbei folgende Resultate:

Fraktionen	1	2	3	4	$C_4H_{10}O$	C_4H_8O	C_3H_8O	C_3H_6O
	80—90°	90—95°	95—105°	105—110°				
C %	58.02 58.06	62.65 62.43	64.47 64.24	66.11 66.25	64.86	66.67	60.0	62.1
H %	12.15 12.19	13.28 13.00	13.25 12.85	12.71 13.11	13.50	11.12	13.34	10.4
Spez. Gew. $^{15}/_0$	—	—	—	0.8351	0.8270	0.8125	0.786	0.7994

Auf Grund der Analysen und der Eigenschaften (Wasserstoff-Entwicklung mit Natrium und Einwirkung von Alkalisulfid) müssen wir den Schluß ziehen, daß die untersuchten Fraktionen zum größten Teil aus Methyl-äthyl-carbinol und Methyl-äthyl-keton unter Beimengung von Äthyl- und Isopropylalkohol bestehen. Eine weitergehende Trennung dieser Fraktionen ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Diese Produkte haben sich bei der Polymerisation des Acetaldehyds unter der Einwirkung der Tonerde gebildet; wobei als erstes Kondensationsprodukt ein Ketonalkohol entstanden sein muß, welcher dann zu Methyl-äthyl-carbinol reduziert wird. Der in Wasser unlösliche Teil der vierten Fraktion, d. h. die Kohlenwasserstoffe, sind dann einer fraktionierten Destillation unterworfen worden, wobei die einzelnen Fraktionen mit dem Destillationsprodukt der fünften Fraktion vereinigt wurden.

Die fünfte Fraktion (125—150°) wurde ebenfalls mit Wasser ausgewaschen, wobei aber nur eine unbedeutende Volumenänderung zu beobachten war. Das getrocknete Produkt, zusammen mit den oben erwähnten Teilen der vierten Fraktion, wurde zweimal überdestilliert; dabei wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. 108—116°; 2. 116—126°; 3. 126—140°; 4. 140—155°; 5. 155—170° und 6. 170—200°.

Die Analyse ergab:

Fraktionen	108—116°	116—126°	126—140°	140—155°	155—170°	C_nH_{2n}
C %	83.87 83.87	85.01	85.47 85.67	85.99 85.85	85.97	85.71
H %	13.42 13.39	14.10	13.80 14.25	13.70 13.75	13.81	14.29
Spez. Gew. $^{15}/_0$	—	0.7960	0.7106	0.8250	0.8328	—

Die Fraktion 170—200° war gelb gefärbt und enthielt Sauerstoffverbindungen, denn ihre Analyse ergab: C 83.22 %, H 12.78 %.

Diese Fraktionen der Produkte enthalten die Olefine und bestehen ihrer Zusammensetzung nach hauptsächlich aus Polymethylen-Kohlenwasserstoffen.

Die Untersuchung der unteren Schicht (S. 7).

Die untere farblose Schicht, insgesamt 2 l, wurde mit Pottasche-Lösung behandelt und die dabei aufgestiegene Flüssigkeit nach dem Trocknen mit geschmolzener Pottasche der Destillation mit dem Dephlegmator unterworfen:

1. 64—74°	66 g	4. 80—82°	235 g
2. 74—78°	150 g	5. 82—89°	78 g
3. 78—80°	257 g	6. 89—120°	30 g

Die letzte Fraktion wurde nochmals überdestilliert und lieferte dabei ihrerseits zwei Fraktionen mit den Sdpp. 90—105° und 105—115°.

Die Analyse dieser Fraktionen ergab:

Sdp. 90—100°: Gef. C 61.49, H 13.27, 14.10.

Sdp. 105—115°: Gef. C 65.00, 65.26, H 13.10, 13.21.

Auf Grund dieser Resultate sowie der Eigenschaften müssen wir auch in diesen Fraktionen vom Sdp. 80—120° die Anwesenheit von Alkohol, Methyl-äthyl-carbinol und Methyl-äthyl-keton annehmen. Alle Fraktionen enthalten außerdem kleine Mengen Acetaldehyd, da sie ammoniakalische Silberlösung reduzieren. Dagegen enthalten sie keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe, denn sie addieren kein Brom. Die vier ersten Fraktionen wurden, um sie vom Aldehyd zu befreien, in einem Kolben mit Rückflußkühler mehrere Stunden mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt; dann wurde der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade überdestilliert, mit Pottasche ausgesalzen und die hierbei aufgestiegene Schicht getrocknet. Das ungelöst gebliebene Silbersalz wurde nach dem Auswaschen und Trocknen analysiert; es stellte sich als reines essigsäures Silber heraus.

Nach der so erfolgten Entfernung des Acetaldehyds wurden die vier ersten Fraktionen (Sdp. 64—82°), um die Anwesenheit von Aceton und Isopropylalkohol nachzuweisen, einem Dehydratationsprozeß unterworfen. Zu diesem Zweck ließen wir das getrocknete Produkt in Dampf- form langsam durch ein mit Aluminiumoxyd beschicktes Kupferrohr bei 500° hindurchdestillieren. Unter diesen Bedingungen bleibt nämlich das eventuell anwesende Aceton unverändert, während der Äthyl- und Isopropylalkohol Äthylen bzw. Propylen geben, wobei gerade der Isopropylalkohol wegen seiner größeren Dehydratationsfähigkeit einer vollständigen Zersetzung unterliegt. Die bei dieser Behandlung erhaltenen Reaktionsprodukte wurden in einer stark gekühlten Vorlage gesammelt und die Gase durch gekühltes Brom geleitet, wobei sie vollständig absorbiert wurden. Die in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeit wurde mit Pottasche ausgesalzen, getrocknet und überdestilliert; sie lieferte hierbei die folgenden Fraktionen 1—4, deren Analyse ergab:

Fraktionen	1	2	3	4	Berechnet für		94 % Äthyl- alkohol
	57—74°	74—77°	77—79°	79—81°	Aceton	Äthyl- alkohol	
C %	55.5	48.36 48.93	48.46 48.64	49.09 49.30	62.0	52.17	49.03
H %	12.51	12.95 12.55	13.80 13.50	13.54 13.56	10.4	13.02	12.87

Diese Resultate sowie die spezifischen Reaktionen auf Aceton in der ersten Fraktion und die Alkohol-Reaktionen der übrigen Fraktionen zeigen, daß wir in der Fraktion 57—74° bis 40% Aceton im Gemisch mit Alkohol vor uns haben, während die übrigen Fraktionen 94% Äthylalkohol neben ganz unbedeutenden Mengen Isopropylalkohol enthalten.

Zum Beweis dafür, daß in den Reaktionsprodukten auch Isopropylalkohol anwesend war, mußte in den erhaltenen Bromiden die Anwesenheit von Propylenbromid

nachgewiesen werden, dessen Trennung von Äthylenbromid keine Schwierigkeiten machte: Die mit Chlorcalcium getrockneten Bromide wurden unter gewöhnlichem Druck überdestilliert. Die Destillation begann bei 85°; dann stieg das Thermometer sehr schnell auf 136°, und der größere Teil der Bromide ging bei 136—146° über.

Der in dem Destillationskolben zurückgebliebene kleine Teil der Bromide war vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrt, aus der das Tetrabromid des Divinyls vom Schmp. 116—118° erhalten wurde.

Das Destillat wurde noch einmal überdestilliert und daraus die Fraktion 139—142° abgetrennt.

Die Analyse aller dieser Fraktionen ergab:

Fraktionen	131—136°	136—146°	139—142°	Berechnet für	
				C ₂ H ₄ Br ₂	C ₃ H ₆ Br ₂
Br %	83.1	82.08	80.40	85.1	79.2
	82.97	82.24	80.51		
Spez. Gew. ¹⁶ / ₄	—	2.0610	2.0401	2.19	1.94

Die Analyse des Bromids vom Sdp. 139—142° und seine Eigenschaften lassen keinen Zweifel, daß dieses Bromid Propylenbromid darstellt, und damit ist auch die Bildung bedeutender Mengen von Aceton und Isopropylalkohol bei der Zersetzung des Äthylalkohols unter der Einwirkung des Aluminiumoxyds in Gegenwart von metallischem Eisen endgültig bewiesen.

Auf Grund der bisher erhaltenen Resultate lassen sich die Mengen der einzelnen Reaktionsprodukte nicht ohne weiteres quantitativ bestimmen und berechnen; wir dürfen jedoch schon jetzt behaupten, daß bei der gemeinsamen katalytischen Wirkung des Aluminiumoxyds und metallischen Eisens Polymerisationsprozesse in bedeutendem Maßstabe vor sich gehen. Es kann, wenn auch bisher nur in annähernder Schätzung, angenommen werden, daß die untere Schicht gegen 20% Isopropylalkohol und Aceton enthält.

Die weiteren Versuche, die von uns zwecks Klärung verschiedener, auf Grund der bisher erhaltenen Ergebnisse aufgetauchter Fragen unternommen werden sollen, dürften zweifellos die Möglichkeit ergeben, das Studium dieser interessanten Reaktion noch weiter zu vertiefen und die Polymerisationsprozesse, die hier Platz greifen, endgültig klarzustellen.

3. Hans Reihlen, Richard Illig und Rudolf Wittig: Über die Reaktionsfähigkeit komplex gebundener organischer Verbindungen.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Greifswald u. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1924.)

Es ist eigentümlicher Weise noch nie systematisch untersucht worden, in welcher Weise das Reaktionsvermögen eines Moleküls dadurch beeinflusst wird, daß es mit einem anderen eine komplexe Verbindung eingeht.

Daß kleine Moleküle bzw. Reste und Elementar-Ionen durch den Eintritt in einen Komplex mehr oder weniger reaktionsunfähig werden, weiß man schon lange, und diese Erscheinung ist ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß jeder Umsetzung eine Anlagerung vorausgehen muß. Die Nebenvalenzen, die die Anlagerung bewirken, sind hier eben