

sammengebracht. Man filtriert vom Kochsalz ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Das auf diese Weise erhaltene ölige Produkt bleibt auch nach längerem Stehen im Vakuum unverändert. Die Beilstein-Reaktion fällt negativ aus.

α, α' -Dibenzylsulfon-aceton (IV): Das ölige Dibenzylthioaceton wird in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat so lange geschüttelt, bis letzteres nicht mehr entfärbt wird. Nach dem Entfernen von Braunstein mit Schwefeldioxyd erhält man einen krystallinischen Stoff, der, aus Alkohol umgelöst, bei 182° schmilzt.

0.0972 g Sbst.: 0.1995 g CO_2 , 0.0446 g H_2O . — 0.1107 g Sbst.: 0.1371 g BaSO_4 .
 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}_2$. Ber. C 55.73, H 4.91, S 17.48. Gef. C 55.98, H 5.13, S 17.01.

Spaltung des α, α' -Dibenzylsulfon-acetons mit alkoholischer Natronlauge: 1.8 g des Ketons werden mit einer Lösung von 4 g Ätznatron in 10–15 ccm 50-proz. Alkohol 4–5 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Hierauf versetzt man die Lösung mit etwas Benzylchlorid und kocht noch einige Minuten. Nach dem Abkühlen scheidet sich neben Kochsalz Dibenzylsulfon vom Schmp. 148° ab. Misch-Schmp. mit Dibenzylsulfon (150°) anderer Herkunft 148° .

$\alpha, \beta, \beta, \alpha'$ -Tetrabenzylsulfon-propan (Dibenzylsulfonal des α, α' -Dibenzylsulfon-acetons) (VIII).

1 Äquival. α, α' -Dichlor-aceton wird mit 2 Äquival. Benzylmercaptan zusammengebracht und Salzsäuregas eingeleitet. Das ölige Mercaptol wird mit 2 Äquival. Natriumbenzylmercaptid versetzt, wobei sich Kochsalz ausscheidet. Nach längerem Stehen im Vakuum bleibt das Reaktionsprodukt ölig. Es wird in reinem Benzol gelöst und mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung oxydiert. Schmp. 198° , nach dem Umlösen aus Alkohol.

α, α' -Dibenzylsulfon-aceton und Benzylmercaptan: 1 Äquival. Keton wird mit 2 Äquival. Benzylmercaptan versetzt und in die Lösung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Nach vergeblichen Versuchen, das ölige Produkt zur Krystallisation zu bringen, wurde es in reinem Benzol gelöst und mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung oxydiert. Schmp. und Misch-Schmp. 198° .

0.1075 g Sbst.: 0.2208 g CO_2 , 0.0425 g H_2O . — 0.0989 g Sbst.: 0.1354 g BaSO_4 .
 $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{S}_4\text{O}_8$. Ber. C 56.36, H 4.84, S 19.39. Gef. C 56.02, H 4.42, S 18.8.

206. N. D. Prjanischnikow: Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf die Kohlenwasserstoffe der Äthylen-Reihe.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Landwirtschaftl. Timirjasewtschen Akademie, Moskau.]

(Eingegangen am 23. April 1928.)

Die Versuche, die sich in vorliegender Arbeit beschrieben finden, bilden eine Fortsetzung der im Jahre 1926 veröffentlichten¹⁾. Bei diesen Forschungen,

¹⁾ N. Demjanow und N. Prjanischnikow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 462–473; C. **1927**, I 53.

die hauptsächlich dem Studium von Polymerisationsprodukten des Äthylens und in geringerem Maße denen des Isobutylens gewidmet waren, stellte sich heraus, daß sich diese Kohlenwasserstoffe unter der Einwirkung der stillen Entladung in eine bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch verwandeln, die aus Kohlenwasserstoffen von verschiedenem Molekulargewicht besteht; diese Mischung enthielt bis zu 60% destillierbare Produkte.

Ferner ergab sich, daß sich unter den Polymerisationsprodukten gesättigte und ungesättigte Verbindungen befinden; außerdem wurde aus dem Polymerisationsprodukt des Isobutylens ein Kohlenwasserstoff C_5H_{10} vom Sdp. 30—42° ausgeschieden, dessen Entstehung durch Zerreißen von Isobutylens-Molekeln zu erklären ist. Bei der Analyse unserer Produkte stellten sich nicht so bedeutende Defizite heraus, wie sie von Jowitschitsch²⁾ und anderen Autoren beobachtet worden sind; geringere Defizite, bis auf 2%, ließen sich ohne weiteres durch Beimischung von kleinen Luft-Mengen zum Kohlenwasserstoff und Bildung von Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Produkten erklären; die Anwesenheit von Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Bei weiteren Versuchen wurden die Polymerisationsprodukte, die unter der Einwirkung der stillen Entladung auf Propylen und Pseudobutylen entstehen, sowie die Ausbeuten und einige Eigenschaften der Rohprodukte bestimmt; die schon früher erhaltenen Polymerisationsprodukte aus Isobutylen wurden eingehender untersucht. Einen Vergleich der Eigenschaften der aus diesen Kohlenwasserstoffen erhaltenen Produkte ermöglicht nachstehende Tabelle:

Produkt aus	d_4^{20}	n_D^{20}	Mittler. Mol.-Gew.	Zusammensetzung (Mittel aus 2 Analysen)			bis 150° (740 mm) gehen über	Jodzahl (Wijs)
				C %	H %	Defizit %		
Äthylen	0.836	1.4576	215	85.16	12.91	1.93	13.0 %	91
Propylen	0.827	1.4578	233	—	—	—	—	—
Isobutylen	0.807	1.4486	182	—	—	—	22.8 %	130
Pseudobutylen :	0.831	1.4483	202	85.46	14.60	—	30.0 %	156

Die bei der Untersuchung der Polymerisationsprodukte aus Isobutylen erhaltenen Resultate genügen zwar noch nicht zu einer erschöpfenden Erklärung der Polymerisationsprozesse bei den Kohlenwasserstoffen der Äthylen-Reihe unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung, lassen jedoch bereits die Grundzüge dieser Prozesse erkennen:

Wie aus den Analysen hervorgeht, enthalten die leichten Fraktionen eine größere Wasserstoff-Menge, als für die Zusammensetzung C_nH_{2n} nötig ist, d. h. der Polymerisationsprozeß muß mit einer anderen Verteilung der Wasserstoffatome verbunden sein. Die durch diese Umgruppierung erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe, die widerstandsfähiger sind und weniger zu weiteren Umwandlungen neigen, gelangen in die leichteren Fraktionen. Die ungesättigten Verbindungen, die sich rascher polymerisieren, dienen

²⁾ Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5], 10, 465; C. 1925, I 1473.

dagegen als Material zur Bildung von nicht-flüchtigen, harz-artigen Produkten von hohem Molekulargewicht. Die Bildung von Verbindungen der C_nH_{2n+2} -Reihe wurde auch von W. N. Ipatiew bei seinen Versuchen über die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Äthylen-Reihe bei hoher Temperatur und unter hohem Druck beobachtet³⁾. Die Abspaltung und Ansammlung von Wasserstoff, der die Reduktionsprozesse hervorrufen könnte, ist auch von Berthelot⁴⁾ beim Studium der Einwirkung der stillen Entladung auf Äthylen, Acetylen und andere Kohlenwasserstoffe bemerkt worden.

Der Polymerisationsprozeß ist aber nicht nur von einer Umgruppierung der Wasserstoffatome begleitet, sondern auch von einer Abspaltung und Anlagerung von Kohlenwasserstoff-Radikalen, wodurch das Auftreten von Fraktionen erklärt wird, die bei 32–52° und 75–85° sieden und ein Molekulargewicht haben, welches Verbindungen der Reihen C_6 und C_7 entspricht. Über die Struktur der Kohlenwasserstoffe, die in diesen beiden Fraktionen enthalten sind, läßt sich Folgendes sagen: Die bei der Analyse erhaltenen Werte deuten darauf hin, daß in diesen Fraktionen ca. 20–30% Kohlenwasserstoffe der C_nH_{2n} -Reihe und 70–80% der C_nH_{2n+2} -Reihe enthalten sind. Die Addition von Brom und die Entfärbung von Kaliumpermanganat weisen auf die Anwesenheit von Verbindungen mit Doppelbindungen hin. Polymethylenverbindungen können in diesen Fraktionen nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein, da ihnen ein viel höherer Siedepunkt (Cyclohexan: Sdp. 81°, Methyl-cyclobutan: Sdp. 72.2–72.5°, Methyl-cyclopentan: Sdp. 71–78°, Methyl-cyclopenten: Sdp. 75.5°, Trimethyl-cyclopropan: Sdp. 56–57°) und ein höheres spezifisches Gewicht eigen ist. Der äußerst niedrige Siedepunkt und das spezifische Gewicht der Verbindungen mit 6 Kohlenstoffatomen lassen eine sehr verzweigte Struktur der diese Fraktion bildenden Kohlenwasserstoffe vermuten. In der ersten Fraktion (32–52°) ist die Anwesenheit von 2.2-Dimethyl-butan, Sdp. 49.6°, $d_4^{20} = 0.6646$ (Markownikow) und 2.2-Dimethyl-buten (Sdp. 40.9–42.3°) am wahrscheinlichsten; 2.3-Dimethyl-butan und das entsprechende Buten haben einen höheren Siedepunkt (56–58°). In der Fraktion Nr. 3 (75–85°) ist das Vorhandensein von 2.4-Dimethyl-pentan, Sdp. 83–84° (Konowalow) oder 80.8° (Timmermans)⁵⁾, $d_4^{20} = 0.7111$, 2.2-Dimethyl-pentan, Sdp. 78° und $d_4^{20} = 0.6743$ (Markownikow) oder Sdp. 79.3° (Timmermans), sowie auch von 2.2.3-Trimethyl-butan (Sdp. ca. 80°) und der entsprechenden Pentene, ferner des dazugehörigen Butens wahrscheinlich.

Die höher siedenden Fraktionen sind bedeutend reicher an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, außerdem trifft man dort auch noch Naphthen-Kohlenwasserstoffe an. Die Zusammensetzung der Fraktionen, die bereits mit der Chrom-Mischung behandelt waren, entsprachen einem Gemisch von 60% C_nH_{2n} und 40% C_nH_{2n+2} . Auch die fehlende Additionsfähigkeit weist auf die Zugehörigkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zur Naphthen-Reihe hin. Da sich bei der Oxydation mit Chrom-Mischung Essigsäure und eine geringe Menge Ameisensäure (sowie Säuren mit höherem Molekulargewicht) bilden, ist es wahrscheinlich, daß unter den Verbindungen mit Doppelbindungen in den ursprünglichen, noch nicht mit der Chrom-

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1420 [1911].

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **126**, 567 [1898].

⁵⁾ Bull. Soc. chim. Belg. **36**, 502–508 [1927]; C. **1928**, I 26.

Mischung behandelten Fraktionen die gewöhnlichen Polymerisationsprodukte des Isobutylen, welche die Gruppierung $(\text{CH}_3)_2\text{C} <$ enthalten, vorhanden sind.

Was die aromatischen Verbindungen anbetrifft, die sich bei der Einwirkung der stillen Entladung auf Acetylen⁶⁾ bilden, so ist die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung aus Kohlenwasserstoffen der Äthylen-Reihe sehr gering. In vorliegender Arbeit wurden zwar keine Versuche zum Nachweis von Verbindungen der aromatischen Reihe unternommen, allein die Konstanten der hergestellten Produkte lassen nicht auf die Anwesenheit irgendwie bedeutender Mengen von Verbindungen dieser Reihe schließen.

Der Polymerisationsprozeß der Kohlenwasserstoffe der Äthylen-Reihe unter Einwirkung der stillen Entladung erinnert im allgemeinen sehr an die von W. N. Ipatiew (l. c.) erforschte Polymerisation dieser Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen und unter hohem Druck. Der Charakter der nach dem elektrischen Verfahren erhaltenen Produkte hängt stark von den Bedingungen, im besonderen von der Dauer des Versuches, ab: jede Verzögerung vergrößert die Ausbeute an hochpolymerisierten, nicht-flüchtigen Stoffen. Die Vergrößerung der Stromspannung scheint dagegen nicht im gleichen Maße den Charakter der Produkte zu beeinflussen, sondern im wesentlichen den Polymerisationsprozeß nur zu beschleunigen. Die Ausbeute nahm bei Verstärkung der Spannung von 12 auf 20–25 Tausend Volt um ein Mehrfaches zu. Bei dieser Verstärkung des Stromes müssen die Apparate sorgfältig mit kaltem Wasser gekühlt werden, um dem Zerspringen derselben vorzubeugen; die Spannung über 35000 Volt zu bringen, gelang nicht, da die Apparate hierbei stets durch den Strom zerstört wurden.

Einen großen Einfluß übt die Struktur der ursprünglichen Kohlenwasserstoffe auf die Geschwindigkeit der Reaktion aus. So verläuft z. B. nach meinen Beobachtungen unter sonst gleichen Bedingungen die Polymerisation des Cyclopropan fast doppelt so langsam wie die Propylen-Polymerisation, was auch schon von Berthelot bemerkt worden ist.

Es gelang mir nicht, die elektrische Energie, die von den Apparaten zur Polymerisation verbraucht wurde, zu bestimmen, da' mir ein Wattmeter fehlte; auf die Angaben des Amperemeters und Voltmeters war kein Verlaß, da wattlose Ströme in der Kette, die den Kondensator (Elektrisorator) und die Selbstinduktion (Transformator) einschloß, herumzirkulierten. Es ist aber anzunehmen, daß der tatsächliche Energie-Verbrauch nicht sehr groß ist, und daß der Polymerisationsprozeß, durch den man aus Gasen flüssige Produkte erhält, auch technische Verwendung finden kann. Die sich bei der Polymerisation bildenden harz-artigen Produkte lassen sich mittels des Cracking-Prozesses in flüchtige Kohlenwasserstoffe zerlegen.

Beschreibung der Versuche.

Zur Herstellung von Polymerisationsprodukten des Isobutylen diente ein Kohlenwasserstoff, der aus Isobutylalkohol (Sdp. 104–106°, unkor.) nach Ipatiew bereitet worden war. Die Polymerisation wurde in demselben Apparat und unter denselben Bedingungen durchgeführt, die in der oben erwähnten Abhandlung beschrieben sind. Im Elektrisorator, der mit Wechselstrom von 12000 Volt Spannung gespeist wurde, verwandelte sich das Gas quantitativ in eine bewegliche, gelbliche, ölige Flüssigkeit

⁶⁾ H. P. Kaufmann, A. 417, 34 [1918].

von charakteristischem Geruch; die Eigenschaften dieser Flüssigkeit sind in der Tabelle auf S. 1359 bereits angegeben.

Die 105 g Polymerisationsprodukte wurden zunächst unter gewöhnlichem, dann unter vermindertem Druck destilliert. Beim Beginn des Erwärms entwichen gasförmige Produkte, die in der Flüssigkeit gelöst waren; bei 32° gingen die ersten Tropfen des Destillats über. Es wurde bis 150° abdestilliert, wobei man 24 g (22.8%) Destillat erhielt; der Rest wurde im Vakuum destilliert, wobei 48.5 g oder 46.2% übergingen. Der Rückstand, der sich unter diesen Bedingungen nicht abdestillieren ließ, wog 32.5 g (30.9%). Die Anteile, die unter Atmosphären-Druck übergegangen waren, wurden einer fraktionierten, 4-mal wiederholten Destillation unterworfen. Im ganzen wurden folgende Fraktionen erhalten:

Nr.	Temperatur	Gewicht	Nr.	Temperatur	Gewicht
1	32—52°	1.20 g	5	95—105°	2.45 g
—	52—68°	2 Tropfen	6	105—115°	2.42 g
2	68—75°	0.80 g	7	115—125°	2.73 g
3	75—85°	1.82 g	8	125—135°	2.98 g
4	85—95°	1.32 g	9	135—150°	1.83 g

Die Fraktionen Nr. 1 und 3 wurden eingehender untersucht:

1. Fraktion, Sdp. 32—52°; $d_4^{20} = 0.670$; $n_D^{20} = 1.3807$.

0.0545 g Sbst.: 0.1665 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.0447 g Sbst.: 0.1330 g CO₂, 0.0691 g H₂O.

C₆H₁₂. Ber. C 85.71, H 14.29, C:H = 6.0.

C₆H₁₄. „ „ 83.72, „ 16.28, „ = 5.15.

Gef. „ 83.32, 83.51, „ 15.81, 15.46, „ = 5.27, 5.40.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach V. Meyer: 0.0602 g Sbst.: 16.9 ccm Luft bei 20° und 765.7 mm.

Mol.-Gew. ber. für C₆H₁₂ 84, für C₆H₁₄ 86; gef. 86.3.

3. Fraktion, Sdp. 75—85°, $d_4^{20} = 0.6853$; $n_D^{20} = 1.3886$.

0.1138 g Sbst.: 0.3485 g CO₂, 0.1587 g H₂O. — 0.1170 g Sbst.: 0.3609 g CO₂, 0.1629 g H₂O.

C₇H₁₆. Ber. C 84.00, H 16.00, C:H = 5.25.

Gef. „ 83.52, 83.44, „ 15.62, 15.58, „ = 5.35, 5.35.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach V. Meyer: 0.1245 g Sbst.: 32.7 ccm Luft bei 18° und 731.4 mm.

Mol.-Gew. ber. für C₇H₁₄ 98, für C₇H₁₆ 100; gef. 96.5.

Die beim Destillieren unter vermindertem Druck erhaltenen Fraktionen wurden durch wiederholtes Destillieren wie folgt zerlegt:

I. 45—70° bei 8 mm 5.2 g III. 100—125° bei 8 mm 9.7 g
 II. 70—100° „ 8 „ 8.6 g IV. 125—150° „ 8 „ 12.3 g

Die Fraktionen II, III und IV wurden jede einzeln mit Chrom-Mischung (10 g K₂Cr₂O₇, 10 ccm H₂SO₄ und 100 ccm H₂O) 10 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt und dann mit Dampf destilliert. Das sauer reagierende und mit Schiffschem Reagens eine schwache Reaktion auf Aldehyde zeigende Destillat wurde mit 0.1-n. Natronlauge neutralisiert und nochmals mit Dampf behandelt; in das Destillat gingen Kohlenwasserstoffe über, die von der Wasser-Schicht im Scheidetrichter abgetrennt wurden; im Kolben blieben die Salze von flüchtigen Säuren, die bei der Oxydation entstanden

waren, zurück. Die physikalischen Konstanten der Fraktion II erlitten bei der Behandlung mit der Chrom-Mischung folgende Veränderungen: Vor der Behandlung: $d_{20}^{20} = 0.7937$, $n_D^{18} = 1.4427$, nach der Behandlung: $d_{20}^{20} = 0.8002$, $n_D^{18} = 1.4420$.

Das Gewicht der Fraktionen veränderte sich folgendermaßen:

Fraktion	verwendete Substanz:	nach dem Versuch:	Zur Neutralisation der Säuren wurden an 0.1-n. NaOH verbraucht:
II	5.95 g	4.02 g	43.5 ccm
III	4.60 g	3.15 g	49.0 „
IV	4.63 g	1.70 g	75.0 „

Nach der Entwässerung mit geschmolzenem Chlorcalcium wurden die so vorbehandelten Anteile einer fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck (8 mm) unterworfen; dabei teilten sie sich in folgende Fraktionen:

I.: 60—75°; II.: 75—85°; III.: 85—100°; IV.: 100—110°; V.: 110—125°; VI.: 125 bis 130°; VII.: undestillierbarer Rückstand.

Die Fraktionen I und II wurden eingehender untersucht.

Fraktion I: Sdp. 60—75°, $d_4^{20} = 0.7840$, $n_D^{16} = 1.4400$.

0.1425 g Sbst.: 0.4421 g CO₂, 0.1904 g H₂O. — 0.1742 g Sbst.: 0.5408 g CO₂, 0.2325 g H₂O.

C₁₂H₂₆. Ber. C 84.70, H 15.30. Gef. C 84.50, 84.60, H 14.80, 14.94.

Mol.-Gew.-Bestimmung kryoskopisch in Benzol: 0.1446 g Sbst. in 24.72 g Benzol: Depr. 0.177°. — 0.1312 g Sbst. in 24.72 g Benzol: Depr. 0.152°.

Mol.-Gew. ber. für C₁₂H₂₆ 170; gef. 167.6, 174.0.

Fraktion II: Sdp. 75—85°, $d_4^{20} = 0.7992$, $n_D^{16} = 1.4456$.

0.1485 g Sbst.: 0.4603 g CO₂, 0.1942 g H₂O.

C₁₅H₃₂. Ber. C 84.91, H 15.09. Gef. C 84.50, H 14.63.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.1775 g Sbst. in 20.15 g Benzol: Depr. 0.213°. — 0.1333 g Sbst. in 20.15 g Benzol: Depr. 0.169°.

Mol.-Gew. ber. für C₁₅H₃₂ 212; gef. 209, 205.

Die nach der Behandlung mit Chrom-Mischung erhaltenen Lösungen von Natriumsalzen der flüchtigen Säuren wurden vereinigt und einer fraktionierten Fällung mit Silbernitrat unterworfen. Die zur vollkommenen Absättigung der Säuren nötige Silber-Menge, berechnet nach den Titrations-Ergebnissen, beträgt 3.009 g AgNO₃; für jede einzelne Fällung wurde $\frac{1}{4}$ davon, d. h. je 0.752 g, zugesetzt.

1. Fällung: Der Niederschlag wurde beim Stehenlassen tief schwarz. 0.4291 g Ag-Salz enthielten 0.2069 g oder 48.8 % Ag.

2. Fällung: Der Niederschlag wurde nicht schwarz. In 0.2270 g Salz waren 0.1468 g oder 64.7 % Ag vorhanden.

3. Fällung: 0.5185 g Salz: 0.3347 g oder 64.6 % Ag; für essigsäures Silber ber. 64.67 % Ag.

Meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. N. J. Demjanow, möchte ich für die Überlassung des Themas und die Unterstützung bei Ausführung der Versuche auch an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank aussprechen.