

**13. S. W. Lebedew und G. G. Kobliansky:**  
**Untersuchungen auf dem Gebiete der Polymerisation, XII. Mitteil.:**  
**Über die polymeren Formen des Isobutylens.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Militär-medizin. Akademie zu Leningrad.]

(Eingegangen am 11. November 1929.)

A. M. Butleroff wies als erster auf die Neigung des Isobutylens zur Polymerisation hin. Als Polymerisations-Erreger gelangte Schwefelsäure verschiedener Konzentration zur Anwendung. In einer Reihe von Mitteilungen<sup>1)</sup> berichtete er dann über die Bildungs-Bedingungen des Di- und Triisobutylens, sowie über die Struktur dieser Verbindungen.

In der Folge ist von S. W. Lebedew und E. P. Philonenko<sup>2)</sup> nachgewiesen worden, daß das Isobutylen sich unter dem Einfluß einiger schwach geglühter Silicate ungemein leicht polymerisieren läßt. Hierbei wurde die Bildung einer Reihe polymerer Formen — von der di- bis zur hexameren —, sowie das Vorhandensein höherer, durch Destillation nicht abscheidbarer, polymerer Formen festgestellt<sup>3)</sup>. In vorliegender Arbeit wird nachgewiesen, daß das Isobutylen sich auch ohne Anwendung eines Katalysators, einzig allein durch Erwärmen, polymerisieren läßt, und daß dieser Polymerisationsprozeß umkehrbar ist.

Die Butleroffschen Mitteilungen über die Polymerisation des Isobutylens in Gegenwart von Schwefelsäure ergänzen wir durch einige neue Tatsachen. Wir berichten ausführlich über den Polymerisationsvorgang unter dem Einfluß eines Silicates, des Floridins, und liefern eine Charakteristik der hierbei isolierten polymeren Formen. Von den gewonnenen Versuchsergebnissen ausgehend, schildern wir schließlich noch die Wege, die der Polymerisationsprozeß durchläuft.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Die Polymerisation des Isobutylens beim Erwärmen.

In zwei zugeschmolzenen Röhren aus schwer schmelzbarem Glas befand sich verflüssigtes Isobutylen. Um einer Explosion der Röhren vorzubeugen, wurden diese in Ipatjeffschen Hochdruck-Bomben untergebracht und letztere mit Kohlendioxyd bis zu einem Druck von 50 Atm. gefüllt. Die Röhren wurden dann im Thermostaten 14 Tage einer Temperatur von 200° ausgesetzt. Nach dem Erkalten bis auf Zimmer-Temperatur konnte eine Volumen-Kontraktion des flüssigen Isobutylens von 1–2% festgestellt werden.

Nach dem Abdestillieren des unverändert gebliebenen Isobutylens resultierten 6–8% eines polymeren Produktes in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit. Die Destillation dieses Produktes ergab einzig allein das Triisobutylen. Nach weiteren polymeren Formen suchten wir vergebens, was aller Wahrscheinlichkeit nach darauf zurückzuführen ist, daß uns ein

<sup>1)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 5, 187, 302 [1873], 8, 279, 351 [1876], 9, 38 [1877], 11, 197 [1879], 14, 199 [1882].

<sup>2)</sup> B. 58, 163 [1925].

<sup>3)</sup> In einem Aufsatz, von dem wir nur durch ein Referat im Chemischen Zentralblatt (1928, II 1199) Kenntnis nehmen konnten, bestätigt R. van Winkle diese Angaben bezüglich der Polymerisation des Isobutylens. Wir nehmen von seinem Hinweis auf die Polymerisation des Propylens bei andauernder Berührung mit Floridin Kenntnis und beabsichtigen, dieses Verhalten einer Prüfung zu unterziehen.

zu kleines Quantum Versuchsmaterial zur Verfügung stand. Höhere Polymerisationsprodukte dürften bei der Thermo-polymerisation jedenfalls in nur kleinen Mengen entstehen, da ja unseren Beobachtungen zufolge über 200° eine Dissoziation hochmolekularer polymerer Formen einsetzt.

## II. Die Polymerisation des Isobutylens in Gegenwart von Schwefelsäure.

Wir stellten ca. 1 kg der polymeren Formen nach Butleroff durch Einleiten von Isobutylen in Schwefelsäure (5 Tle. Schwefelsäure auf 1 Tl. Wasser) dar. Unsere Aufmerksamkeit widmeten wir hauptsächlich den hochpolymeren Formen, deren Bildung Butleroff, ohne dieselben näher zu untersuchen, erwähnt. Des weiteren beschäftigte uns die Frage: Ist das auf solche Weise gewonnene Triisobutylen als einheitlicher Stoff anzusprechen? Da wir über weit vollkommeneres Destillations-Hilfsmittel verfügten, hofften wir, daß es uns gelingen müßte, die einzelnen einheitlichen Polymerisationsprodukte mit größerer Leichtigkeit, als es Butleroff vermochte, zu isolieren.

Die Destillation des rohen Polymerisationsproduktes ergab:

1. Diisobutylen (Sdp. unter 140°) ..... 1 %.
2. Triisobutylen (Sdp. 140—185°) ..... 90 %.
3. Hochsiedender Rest (Sdp. über 185°) ..... 9 %.

Die Fraktion des Triisobutylens, sowie der Rest wurden einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unter Anwendung eines guten Dephlegmators unterworfen. Hierbei spaltete sich die Butleroffsche trimere Form in zwei Isomere. Das eine — seine Menge betrug mindestens 90% des gesamten Triisobutylen-Gemisches — siedete unter 10 mm bei 56°, während das andere, dessen Menge ca. 10% ausmachte, unter 12 mm bei 75—77° überging; die Siedepunkte im Vakuum differieren mithin um 16—17°.

Bemerkenswert ist, daß bei der Destillation des mittels Floridins gewonnenen Polymerisationsproduktes die bei höherer Temperatur siedende trimere Form nicht nachgewiesen werden konnte. Wir haben solche polymeren Formen in großen Mengen der Destillation unterworfen; das Fehlen der hochsiedenden trimeren Form spricht also dafür, daß sich diese bei der Einwirkung von Floridin auf Isobutylen entweder überhaupt nicht oder nur in äußerst minimalen Mengen bildet. Wahrscheinlich muß dieses Triisobutylen als Produkt einer Umwandlung der bei tiefer Temperatur siedenden isomeren Form unter dem Einfluß der Schwefelsäure betrachtet werden<sup>4</sup>).

Bei sorgfältiger fraktionierter Destillation der polymeren Formen, die höher als Triisobutylen siedend, wurden Fraktionen einheitlicher Stoffe gewonnen, welche im allgemeinen den mittels Floridins erhaltenen polymeren Stoffen ähnlich waren. Jedoch sind diese Fraktionen schwerer voneinander durch Destillation zu trennen, was wohl auf die Gegenwart von Isomeren zurückzuführen ist, die in den Floridin-Polymeren nicht anzutreffen sind.

<sup>4</sup>) Diese Vermutung findet in folgendem eine Bestätigung: Bewirkt man eine Depolymerisation des mittels Floridins gewonnenen pentameren Isobutylens durch Erwärmen in Gegenwart von Floridin auf 200°, so zerfällt es in Di- und Triisobutylen. Letzteres ist entschieden kein einheitlicher Stoff, sondern enthält als Beimengung eine bei höherer Temperatur siedende Form. Wir haben es hier offenbar mit einer bei höherer Temperatur durch Floridin hervorgerufenen Isomerisation zu tun.

Letztere sollen in Abschnitt III eingehender behandelt werden, zunächst aber möge eine Charakteristik der beiden Trimeren, die durch Polymerisation des Isobutylens nach Butleroff mit Schwefelsäure erhalten wurden, folgen.

Das bei niederer Temperatur siedende Tri-isobutylene.

Seine Menge entsprach mindestens 90% des Gemisches der Trimeren.

Konstanten: Sdp. 179—181° (korr.) und 56° bei 10 mm.

Spezif. Gewicht: Gewicht des Stoffes bei 20° = 2,3100 g, Gewicht des Wassers bei 4° = 3,0433 g;  $d_4^{20} = 0,7590$ .

Molekularrefraktion:  $n_D^{20} = 1,42846$ ,  $n_D^{30} = 1,43138$ ,  $n_F^{20} = 1,43732$ ,  $n_G^{20} = 1,44254$ .

$C_{18}H_{36}$  (ber. — wie auch in allen übrigen Fällen — mit Hilfe der Eisenlohrschen Zahlenwerte):  $MR_D = 57,15$ , gef.  $MR_D = 57,34$ .

A. M. Butleroff schrieb diesem Kohlenwasserstoff folgende Formel  $(CH_3)_2C:C[C(CH_3)_2]_2$  zu, die aber nicht als definitiv festgestellt betrachtet werden kann.

Das bei höherer Temperatur siedende Tri-isobutylene

bildet sich bei der Polymerisation nur in geringer Menge (ca. 10% des Tri-isobutylene-Gemisches). Über metallischem Natrium destilliert, besitzt es folgende Eigenschaften:

Sdp. 195—196° (korr.) und 75—77° bei 12 mm.

0,1624 g Sbst.: 0,5088 g  $CO_2$ , 0,2097 g  $H_2O$ . — 0,2271 g Sbst.: 0,7130 g  $CO_2$ , 0,2936 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{24}$ . Ber. C 85,62, H 14,38. Gef. C 85,42, 85,62, H 14,44, 14,46.

Spezif. Gewicht: Gewicht des Stoffes bei 20° = 2,3613 g, Gewicht des Wassers bei 4° = 3,0415 g;  $d_4^{20} = 0,7763$ .

Molekularrefraktion:  $n_D^{20} = 1,43775$ ,  $n_D^{30} = 1,44062$ ,  $n_F^{20} = 1,44674$ ,  $n_G^{20} = 1,45206$ .

$C_{12}H_{24}$ . Ber.  $MR_D = 57,15$ , gef.  $MR_D = 57,10$ .

Analog dem bei tiefer Temperatur siedenden ist das hochsiedende Triisobutylene ein Kohlenwasserstoff der Äthylen-Reihe. In Gegenwart von Platinmohr addiert es ein der Formel  $C_{12}H_{24}$  genau entsprechendes Quantum Wasserstoff.

### III. Die Polymerisation des Isobutylens in Gegenwart von Floridin.

Polymerisations-Bedingungen: Die von S. W. Lebedew und E. P. Philonenko (l. c.) beschriebene Vorrichtung zur Polymerisation des Isobutylens bestand aus einem 3 cm weiten Glasrohr, einem Kühlmantel und einer Vorlage mit Gasableitungsrohr. In dem Rohr wird auf Glaswolle eine 5—6 cm lange Schicht (ca. 5 g) aktivierten gekörnten Floridins ausbreitet. Der Kühlmantel wird mit Wasser gefüllt; die Temperatur des

Wassers betrug gewöhnlich ungefähr  $10^0$ . Das Aktivieren des Floridins geschah durch 2-stdg. Glühen bei einer Temperatur von ca.  $300^0$  <sup>5)</sup>.

Für unsere Versuche stellten wir das Isobutylen nach dem Verfahren von W. N. Ipatjef<sup>6)</sup> durch Dehydratisieren des Isobutylalkohols in Gegenwart von Aluminiumoxyd her. Beim Durchleiten eines solchen Präparates durch die oben beschriebene Röhre mit Floridin setzte sofort ein Feuchtwerden des letzteren ein, und nach 3 Min. gelangten die ersten Tropfen in die Vorlage. Gewöhnlich steigt die Tropfenzahl pro Minute in kurzer Zeit bis zu 20 an, um sodann langsam zu sinken. Zu Beginn des Durchleitens erhöht sich die Temperatur des Floridins sofort bis auf  $110-135^0$  und sinkt sodann schnell bis auf  $50^0$ ; das weitere Sinken der Temperatur geschieht immer langsamer, und für das Intervall von  $40-35^0$  sind schließlich ungefähr 2 Stdn. erforderlich. Ein einmaliges Beschicken der Röhre genügte, um durchschnittlich eine Ausbeute von ca. 50 g der rohen Polymerisationsprodukte zu erlangen. Wurde dann am nächsten Tage durch den nämlichen „ermüdeten“ Katalysator Isobutylen geleitet, so stieg die Temperatur des Floridins um  $12-15^0$ , und die Polymerisations-Geschwindigkeit betrug etwa das Doppelte der Endgeschwindigkeit am vorhergehenden Tage; hiernach beginnen Temperatur und Polymerisations-Geschwindigkeit allmählich zu sinken.

Bei der Auswahl der Bedingungen für die Polymerisation des Isobutylens in Gegenwart von Floridin wurde der Versuch gemacht, den Temperaturbereich der Polymerisation des Isobutylens festzustellen.

Eine ziemlich intensive Polymerisation konnte beim Durchleiten von Isobutylen durch Floridin, das durch ein Gemisch von Äther mit festem Kohlendioxyd bis auf  $-80^0$  abgekühlt wurde, beobachtet werden. Während des Versuches siedet die Kältemischung heftig infolge der bei der Polymerisation freiwerdenden Wärme.

Die Polymerisation bei Zimmer-Temperatur ist oben beschrieben worden.

Bei  $200^0$  ist die Polymerisation des Isobutylens eine sehr träge. Die Röhre mit Floridin wurde im elektrischen Ofen bis auf  $200^0$  erhitzt und sodann Isobutylen im langsamen Strom durch das Floridin geleitet. In dem Kühler, der mit dem das Floridin enthaltenden Rohr verbunden war, kondensierte sich ein äußerst geringes Quantum einer dem Diisobutylen ähnlichen Flüssigkeit.

<sup>5)</sup> Es ist von L. G. Hurwitz (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 823, 48, 837) beobachtet und später von S. W. Lebedew und Philonenko bestätigt worden, daß die Aktivität des Floridins mit steigendem Wasser-Verlust zunimmt; hierbei ergibt sich eine Optimal-Aktivität bei einem Wasser-Verlust von  $12-13\%$ , der bei etwa  $300^0$  erreicht wird. Wir stellten auch Versuche an, eine Entwässerung im Vakuum über Schwefelsäure und Phosphorsäure-anhydrid bei Zimmer-Temperatur, sowie bei  $200^0$  zu erzielen. Im ersten Falle verlor das Floridin im Vakuum über Schwefelsäure nach 5 Monaten und im Vakuum über Phosphorsäure-anhydrid nach 40 Tagen  $11.4-11.7\%$  Feuchtigkeit, vermochte dann jedoch keine Polymerisation des Isobutylens hervorzurufen. Im letzteren Falle — bei  $200^0$  unter gewöhnlichem Druck — wurden dem Floridin  $10\%$  Feuchtigkeit entzogen, wobei eine schwache Aktivität beobachtet werden konnte. Dies läßt auf den komplizierten Charakter des Aktivierungsprozesses von Silicaten schließen. Bloße Entwässerung führt noch nicht zum Ziel; von Bedeutung ist vielmehr die thermische Behandlung bei einer gewissen Mindesttemperatur. Das Problem des Aktivierens von Silicaten ist von uns in Angriff genommen.

<sup>6)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 805, 48, 837.

Bei 290° findet teilweise Zersetzung des Isobutylens statt, und das Floridin wird von ausgeschiedenem Kohlenstoff geschwärzt. Praktisch findet keine Polymerisation statt.

Diese Tatsachen lassen mit Bestimmtheit auf eine verlangsamte Polymerisation beim Überschreiten der Zimmer-Temperatur schließen. Dies ist die Folge der bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Floridin auftretenden, entgegengesetzt gerichteten Depolymerisation. Für Triisobutylen konnte eine solche schon bei 80° festgestellt werden.

Dauernde Berührung der entstehenden Polymeren mit Floridin hat eine Vermehrung des Gehaltes an höher polymerisierten Formen zur Folge. Dies wird durch folgende Versuche bestätigt: Als flüssiges Isobutylen im zugeschmolzenen Rohr bei Zimmer-Temperatur 3 Tage in Berührung mit Floridin geblieben war, ergab die Destillation folgende Zusammensetzung: 1. unter 170° ... 4%; 2. 170—185° ... 25%; 3. Rest über 185° ... 71%. Ein Parallelversuch, der 24 Tage dauerte, ergab das nämliche Resultat. Offenbar stellt sich bei der Berührung mit Floridin schon nach 3 Tagen eine bestimmte Zusammensetzung ein, welche sich bei weiter andauernder Berührung mit Floridin nur äußerst langsam ändert. Geht man, wie oben beschrieben, von gasförmigem Isobutylen aus und schützt die entstehenden Polymerisationsprodukte möglichst schnell vor der weiteren Einwirkung des Floridins, so ergibt sich im Durchschnitt folgende Zusammensetzung: 1. unter 170° ... 18%; 2. 170—185° ... 51%; 3. Rest über 185° ... 31%.

### Beschreibung der polymeren Formen des Isobutylens.

Das auf die soeben beschriebene Weise gewonnene Polymerisationsprodukt des Isobutylens ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die erhebliche Mengen Isobutylen in gelöstem Zustande enthält. Zahlreiche fraktionierte Destillationen ergaben folgende Zusammensetzung des rohen Polymerisationsproduktes:

1. Di-isobutylen, [C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> .....	Sdp. 101—102° .....	17%.
2. Tri-isobutylen, [C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sub>3</sub> .....	Sdp. 174—175° .....	50%.
3. Tetra-isobutylen, [C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sub>4</sub> .....	Sdp. 105—107° .....	17%.
4. Penta-isobutylen, [C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sub>5</sub> .....	Sdp. 147—149° .....	5%.
5. Hexa-isobutylen, [C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sub>6</sub> .....	Sdp. 158—161° .....	1%.
6. Hepta-isobutylen, [C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sub>7</sub> .....	Sdp. 182—186° .....	0.5%.
7. Hochsiedender Rest .....		9.5%.
		Summa 100%.

### Di-isobutylen, [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sub>2</sub>.

Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>762</sub> 101—102°<sup>7)</sup>.

Spezif. Gewicht: Gewicht des Stoffes bei 0° = 0.7402 g, Gewicht des Stoffes bei 20° = 0.7240 g, Gewicht des Wassers bei 0° = 1.0063 g;  $d_4^{20}$  = 0.7356;  $d_4^{20}$  = 0.7195.

Molekularrefraktion:  $n_D^{20}$  = 1.40911,  $n_D^{20}$  = 1.41123,  $n_D^{20}$  = 1.41805,  $n_D^{20}$  = 1.42317.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> |<sup>—</sup>. Ber. MR<sub>D</sub> = 38.68, gef. MR<sub>D</sub> = 38.71.

<sup>7)</sup> Das von Butleroff (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 9, 38) durch Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf flüssiges Isobutylen bei 100° gewonnene Diisobutylen besaßen Sdp.<sub>762</sub> 102.5° und  $d_4^{20}$  = 0.734; das von Kondakoff (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 28, 789) durch Einwirkung von Zinkchlorid auf ein äquimolekulares Gemisch von Trimethyl-carbinol und Isobutylen erhaltene Produkt siedete bei 101—101.7°,  $d_4^{20}$  = 0.7326.

Siedepunkt und spezif. Gewicht verraten seine Identität mit dem Butleroffschen Diisobutylen, das von Butleroff (l. c.), G. Wagner<sup>8)</sup> und Prileshajeff<sup>9)</sup> eingehend untersucht wurde und ein Gemisch der beiden Isomeren  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$  darstellt. Zum Vergleich wurden das Butleroffsche und das von uns in Gegenwart von Floridin gewonnene Diisobutylen quantitativ unter Anwendung von Platinmohr hydrogenisiert. Die Kurven der Hydrogenisations-Geschwindigkeit ließen eine so gute Übereinstimmung erkennen, daß auf die gleiche Zusammensetzung beider Körper geschlossen werden kann.

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß das Diisobutylen sich in Gegenwart von Floridin zu Tetra-isobutylen polymerisiert. Zu diesem Zweck wurde es 4 Monate im zugeschmolzenen Rohr der Wirkung des Katalysators ausgesetzt. Die vom Floridin befreite Flüssigkeit destillierte dann unter 7 mm bei 105—107° restlos. In Anbetracht der Bedeutung, welche den dimeren Formen für die Aufklärung des Polymerisations-Mechanismus zukommt, haben wir sie zum Gegenstand einer Spezialuntersuchung gemacht.

#### Tri-isobutylen, $[\text{C}_4\text{H}_8]_3^{10)}$ .

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 178.5—179.5° (korrr.).

Spezif. Gewicht: Gewicht des Stoffes bei 0° = 0.7796, Gewicht des Stoffes bei 20° = 0.7648, Gewicht des Wassers bei 0° = 1.0063;  $d_4^0 = 0.7747$ ;  $d_4^{20} = 0.7600$ .

Molekularrefraktion:  $n_D^{20} = 1.42818$ ,  $n_D^{25} = 1.43060$ ,  $n_D^{30} = 1.43724$ ,  $n_D^{35} = 1.44253$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ . Ber.  $\text{MR}_D = 57.15$ , gef.  $\text{MR}_D = 57.23$ .

Seinen Konstanten nach zu urteilen, ist dieses Triisobutylen mit dem niedrig-siedenden, aus dem Butleroffschen Triisobutylen isolierten Trimeren identisch. In Gegenwart von Floridin polymerisiert es sich nicht merklich; seine Siedetemperatur blieb nach 4 Monate langem Aufbewahren mit Floridin im zugeschmolzenen Rohr unverändert; beim Destillieren hinterließ es nur einen unbedeutenden Rest. Die Hydrierungs-Geschwindigkeit des Triisobutylen in Gegenwart von Platinmohr ist sehr gering.

#### Tetra-isobutylen, $[\text{C}_4\text{H}_8]_4$ .

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 106°.

0.1534 g Sbst.: 0.4790 g  $\text{CO}_2$ , 0.1980 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ . Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.14, H 14.34.

Spezif. Gewicht: Gewicht des Stoffes bei 0° = 0.8125 g, Gewicht des Stoffes bei 20° = 0.7994 g, Gewicht des Wassers bei 0° = 1.0063 g;  $d_4^0 = 0.8074$ ;  $d_4^{20} = 0.7944$ .

Molekularrefraktion:  $n_D^{20} = 1.44551$ ;  $n_D^{25} = 1.44817$ ,  $n_D^{30} = 1.45451$ ,  $n_D^{35} = 1.45993$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ . Ber.  $\text{MR}_D = 75.62$ , gef.  $\text{MR}_D = 75.62$ .

<sup>8)</sup> G. Wagner, Zur Oxydation der ungesättigten Verbindungen. Dissertat. Warschau, 1888. <sup>9)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 42, 1387 [1910].

<sup>10)</sup> Das von Butleroff (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 11, 198) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylen gewonnene Tri-isobutylen wies einen Siedepunkt von 177.5—178.5° auf;  $d_4^0 = 0.774$ . Das von Malbot und Gentil (Compt. rend. Acad. Sciences. 108, 958) durch Erwärmen von Isobutylalkohol mit Zinkchlorid in Gegenwart von Isobutylchlorid erhaltene Präparat siedete unter 768 mm bei 178—181°, während der Siedepunkt des Triisobutylen, welches Milobedski und Sachnowski (C. 1928, I 912) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid und Pyridin auf Trimethyl-carbinol darstellten, bei 178—180° lag.

Das Tetraisobutylene entsteht, wie oben betont, durch Polymerisation des Diisobutylens. In Gegenwart von Floridin polymerisiert es sich nicht merklich. Bei 4 Monate langem Aufbewahren über Floridin im zugeschmolzenen Rohr blieb sein Siedepunkt unverändert. In Gegenwart von Platinmohr wird es nur äußerst langsam hydriert.

### Penta-isobutylene, $[C_4H_8]_5$ .

Farbloser, zähflüssiger Körper; Sdp., 148°.

0.2182 g Subst.: 0.6840 g  $CO_2$ , 0.2808 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{40}$ . Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.49, H 14.39.

Kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes in Benzol (K = 50): 0.7137 g Subst. in 21.206 g Benzol:  $\Delta = 0.58^\circ$ .

$C_{20}H_{40}$ . Ber. Mol.-Gew. 280. Gef. Mol.-Gew. 288.

Spezif. Gewicht: Gewicht des Stoffes bei  $0^\circ = 0.8348$  g, Gewicht des Stoffes bei  $20^\circ = 0.8228$  g, Gewicht des Wassers bei  $0^\circ = 1.0063$  g;  $d_0^{20} = 0.8296$ ;  $d_4^{20} = 0.8176$ .

Molekularrefraktion:  $n_D^{20} = 1.45733$ ,  $n_D^{20} = 1.46006$ ,  $n_F^{20} = 1.46643$ ,  $n_G^{20} = 1.47176$ .

$C_{30}H_{40}$ . Ber.  $MR_D = 94.13$ , gef.  $MR_D = 93.92$ ; negative Exaltation =  $-0.21$ .

Das Penta-isobutylene polymerisiert sich nicht merklich in Gegenwart von Floridin: 42 Tage langes Aufbewahren mit Floridin im zugeschmolzenen Rohr rief keine Änderung des Siedepunktes hervor. In Gegenwart von Platinmohr hydrogenisiert sich das Penta-isobutylene mit äußerst geringer Geschwindigkeit.

### Synthese des Pentameren aus dem Di- und Trimeren.

Zwecks Aufklärung der Bildung des Penta-isobutylens wurden von uns Versuche über die Polymerisation eines Gemisches von Di- und Triisobutylene in Gegenwart von Floridin angestellt. Einen Hinweis auf die Ausführbarkeit dieser Versuche schöpften wir aus dem Studium der Depolymerisations-Erscheinungen des Penta-isobutylens, das bei  $200^\circ$  in Gegenwart von Floridin in Di- und Triisobutylene zerfällt.

Die Polymerisation wurde folgendermaßen ausgeführt: In ein Gefäß wurde zuerst Triisobutylene vom Sdp.  $174-175^\circ$  gebracht, dann aktiviertes Floridin und zuletzt Diisobutylene vom Sdp.  $102^\circ$ . Die dimere und die trimere Form wurden in äquivalenten Mengen abgemessen; das Gewicht des Floridins betrug 10% des Gemisches. Nach Zuschmelzen des Gefäßes wurde 4 Tage geschüttelt. Sodann wurde geöffnet, die Flüssigkeit vom Floridin abfiltriert und der fraktionierten Destillation unterworfen, welche folgende Zusammensetzung der Flüssigkeit ergab:

Dem Dimeren entsprechende Fraktion ..	4.5 %
„ Trimeren „ „ ..	58 %
„ Tetrameren „ „ ..	32 %
„ Pentameren „ „ ..	4.5 %
Verlust .....	1 %
Summa	100 %

Der Versuch, auf diese Weise Penta-isobutylene zu erhalten, wurde mehrmals wiederholt; in den späteren Fällen wurde die Ausführung wie folgt abgeändert: Für die Polymerisation wurde ein Diisobutylene verwendet,

das denselben Siedepunkt besaß, jedoch durch Depolymerisation von Triisobutylen in Gegenwart von Floridin erhalten worden war. Eine weitere Abänderung bestand im zeitweisen Erwärmen des Gefäßes mit dem Polymerisations-Gemisch auf 40–50°, was der Temperatur des Floridins während der Polymerisation des Isobutylens entspricht. Die Resultate stimmten mit den früheren überein. Die relative Menge des auf diesem Wege gewonnenen Pentaisobutylens war fast die gleiche wie beim direkten Polymerisieren des Isobutylens in Gegenwart von Floridin.

Auf diesem Wege dargestelltes Pentaisobutylen ist ein farbloser, zähflüssiger Stoff vom Sdp.<sub>21</sub> 161–165°.

0.2004 g Sbst.: 0.6278 g CO<sub>2</sub>, 0.2564 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.44, H 14.32.

Kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes in Benzol (K = 50): 0.1962 g Sbst. in 14.313 g Benzol: Δ = 0.242°.

C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>. Ber. Mol.-Gew. 280. Gef. Mol.-Gew. 283.

Spezif. Gewicht: Gewicht des Stoffes bei 0° = 0.8321 g, Gewicht des Stoffes bei 20° = 0.8198 g, Gewicht des Wassers bei 0° = 1.0063 g; d<sub>0</sub><sup>20</sup> = 0.8269; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0.8146.

Molekularrefraktion: n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.45493, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.45767, n<sub>F</sub><sup>20</sup> = 1.46395, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.46939.

C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>. Ber. MR<sub>D</sub> = 94.13, gef. MR<sub>D</sub> = 93.85; negative Exaltation = -0.28.

In Anbetracht der Übereinstimmung der Konstanten beider Pentameren, sowie der oben nachgewiesenen Umkehrbarkeit des Prozesses: [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sub>2</sub> + [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sub>3</sub> ⇌ [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sub>5</sub> dürfte die Bildung des Pentaisobutylens durch Vereinigung des Di- und Trimeren wohl kaum einem Zweifel unterliegen.

#### Hexa-isobutylen, [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sub>6</sub>.

Farbloser, zähflüssiger Körper vom Sdp.<sub>2,5</sub> 158–161°.

0.1538 g Sbst.: 0.4820 g CO<sub>2</sub>, 0.1970 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.47, H 14.33.

Kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes in Benzol (K = 50): 0.5126 g Sbst. in 14.423 g Benzol: Δ = 0.504°.

C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>. Ber. Mol.-Gew. 336. Gef. Mol.-Gew. 352.

Spezif. Gewicht: Gewicht des Stoffes bei 0° = 1.7167 g, Gewicht des Stoffes bei 20° = 1.6921 g, Gewicht des Wassers bei 0° = 2.0287 g; d<sub>0</sub><sup>20</sup> = 0.8461; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0.8340.

Molekularrefraktion: n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.46568, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.46841, n<sub>F</sub><sup>20</sup> = 1.47462, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.48000.

C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>. Ber. MR<sub>D</sub> = 112.56, gef. MR<sub>D</sub> = 112.22; negative Exaltation = -0.34.

#### Hepta-isobutylen, [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sub>7</sub>.

Farbloser, zähflüssiger Körper; Sdp.<sub>2</sub> 183–186°.

0.1776 g Sbst.: 0.5552 g CO<sub>2</sub>, 0.2276 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.26, H 14.34.

Kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes in Benzol (K = 50): 0.3095 g Sbst. in 12.767 g Benzol: Δ = 0.298°.

C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>. Ber. Mol.-Gew. 392. Gef. Mol.-Gew. 406.

Spezif. Gewicht: Gewicht des Stoffes bei 0° = 1.7386 g, Gewicht des Stoffes bei 20° = 1.7154 g, Gewicht des Wassers bei 0° = 2.0237 g; d<sub>0</sub><sup>20</sup> = 0.8570; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0.8455.

Molekularrefraktion: n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.47120, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.47393, n<sub>F</sub><sup>20</sup> = 1.48045, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.48579.

C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>. Ber. MR<sub>D</sub> 131.04, gef. MR<sub>D</sub> 130.44; negative Exaltation = -0.60.

## Undestillierbarer Rest.

Der Rest der polymeren Formen des Isobutylens stellt nach Abscheidung des Heptaisobutylens einen farblosen, äußerst zähflüssigen Körper dar, der nur schwer aus dem Gefäß ausfließt. Bei 190–220° destilliert unter einem Druck von 2 mm ein Teil der Flüssigkeit unter fortwährendem Temperaturanstieg ab, so daß eine exakte Bestimmung der Fraktion, welche dem Okta-isobutylen entspricht, zur Unmöglichkeit wird. Unter einem Druck von 2 mm beginnt bei ungefähr 210° die Dissoziation einzusetzen. Die Gewinnung der nachfolgenden polymeren Formen aus dem zähflüssigen Rest ist unseres Erachtens demnach kaum zu erhoffen. Mit wachsendem Molekulargewicht findet ein Ausgleich ihrer Eigenschaften unter gleichzeitigem Sinken ihres Gehaltes in dem Rest statt. Die einzig anwendbare Trennungsmethode beginnt zu versagen, da ein Überschreiten der Temperatur von 200° Zersetzung der hochpolymeren Stoffe zur Folge hat. Unseren Versuchen zufolge dissoziieren die polymeren Formen des Isobutylens mit um so größerer Leichtigkeit, je höher ihr Molekulargewicht ist. Aus diesem Grunde muß beim Destillieren der hochpolymeren Formen den sekundären Produkten Rechnung getragen werden, die infolge der Depolymerisation entstehen.

Spezif. Gewicht des Restes: Gewicht des Stoffes bei 0° = 1.8080 g, Gewicht des Stoffes bei 20° = 1.7862 g, Gewicht des Wassers bei 0° = 2.0288 g;  $d_4^{20} = 0.8912$ ;  $d_4^{20} = 0.8804$ .

Um wenigstens zu einer ungefähren Vorstellung über die Zusammensetzung des Restes zu gelangen, griffen wir zur Molekulargewichts-Bestimmung, welche auf kryoskopischem Wege in Benzol (K = 50) ausgeführt wurde.

1.0350 g Stbst. in 13.573 g Benzol:  $\Delta = 0.454^\circ$ . Gef. Mol.-Gew. 840, entspr. einem Kohlenwasserstoff  $[C_4H_8]_{16}$ .

Dies wäre die untere Grenze der Molekulargewichte; die obere Grenze ist freilich schwer definierbar. Ziehen wir die relativen Mengen der einzelnen polymeren Formen in Betracht, die im polymerisierten Rohprodukt enthalten sind (vergl. die oben angeführte Zusammensetzung des Rohpolymeren), sowie die schnelle Verringerung der Mengen polymerer Formen mit steigendem Molekulargewicht, so sehen wir uns gezwungen, die obere Grenze außergewöhnlich hoch zu stecken und sie im Bereich der centi-, ja vielleicht sogar der millimeren Formen zu suchen.

## IV. Zur Frage nach dem Mechanismus der Bildung polymerer Formen des Isobutylens.

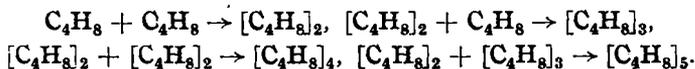
In der Reihe der polymeren Formen, von der di- bis zur heptameren Form, besitzen wir nur für das Dimere eine exakt festgestellte Strukturformel. Aus diesem Grunde ist vorläufig an ein umfassendes Schema des Polymerisations-Mechanismus noch nicht zu denken. Trotzdem verfügen wir über ein Material, das uns gestattet, die Wege anzudeuten, welche zur Bildung komplizierter Moleküle aus der monomeren Form führen. So unterliegt es kaum einem Zweifel, daß die trimere Form sich auf Kosten der di- und der monomeren bildet.

Wie wir durch Versuche nachgewiesen haben, polymerisieren sich 2 Mol. der dimeren Form zu einem Tetrameren, während aus einem Gemisch der di- und trimeren Form das Pentamere resultiert.

Unaufgeklärt bleibt die Frage nach dem Entstehen des Hexa- und Heptameren, weil das Tri- und Tetramere, deren Vereinigung zu seiner

Bildung führen könnte, sich unter dem Einfluß von Floridin entweder überhaupt nicht oder doch nur äußerst langsam polymerisieren.

Als effektiv nachgewiesen darf das Zustandekommen folgender Reaktionen betrachtet werden:



Das indifferente Verhalten des Triisobutylens und der höheren Polymeren dem Floridin gegenüber veranlaßt uns, die Beteiligung der reaktionsfähigsten Moleküle, nämlich der Moleküle der Mono- und der dimeren Form, an der Bildung der höheren Polymerisationsformen für unumgänglich zu betrachten.

Diese Darstellung der Polymerisation des Isobutylens beabsichtigen wir in kurzer Zeit durch eine bereits abgeschlossene Untersuchung über die Depolymerisation polymerer Formen zu ergänzen.

#### 14. E. Clar: Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge. VI. Mittel.: Die Synthese des 1,2,3,4-Dibenzpyrens und seiner Derivate.

(Eingegangen am 25. November 1929.)

Durch die Arbeiten von A. v. Baeyer<sup>1)</sup> und Hans Meyer<sup>2)</sup> ist bekannt geworden, daß die beiden Chloride der Phthalsäure und die der *o*-Benzoylbenzoesäure mit Benzol und seinen Homologen unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid stets in der Lacton-Form reagieren und in Diaryl-phthalide übergehen. Diese Untersuchungen wurden nun in dieser Arbeit auf die 1-Naphthoyl-*o*-benzoesäure ausgedehnt, und es wurde gefunden, daß ihre mit Thionylchlorid bereiteten Säurechloride bei der gleichen Reaktion auch Diaryl-phthalide liefern. Auf diese Weise wurde aus 1-Naphthoyl-*o*-benzoesäure-chlorid unter der Mitwirkung von einem Mol. Aluminiumchlorid mit Benzol Phenyl-1-naphthyl-phthalid (I; w, x, y, z = H)<sup>3)</sup> mit Toluol *p*-Tolyl-1-naphthyl-phthalid (I; y = CH<sub>3</sub>; w, x, z = H), mit *m*-Xylol *m*-Xylyl-1-naphthyl-phthalid (I; x, y = CH<sub>3</sub>; w, z = H) dargestellt. Ferner wurden auch durch Einwirkung von *o*-Benzoylbenzoesäure-chlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 1- und 2-Methylnaphthalin [4-Metho-1-naphthyl]-phenyl-phthalid (I; z = CH<sub>3</sub>; w, x, y = H) und [2-Metho-1-naphthyl]-phenyl-phthalid (I; w = CH<sub>3</sub>; x, y, z = H) gewonnen. Führt man nun diese Friedel-Craftsschen Reaktionen nicht unter Eiskühlung, sondern in der Wärme mit 2 Mol. Aluminiumchlorid aus (auch Licht scheint eine Rolle zu spielen), so kann man beobachten, daß die smaragdgrüne Farbe der Doppelverbindungen, die für alle diese Phthalide charakteristisch ist, alsbald nach rotbraun, oder in gewissen Fällen nach blau bis violett, umschlägt. Man erhält hier nach der Aufarbeitung Säuren,

<sup>1)</sup> A. 202, 54 [1880].

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 22, 788 [1901], 28, 1231 [1907].

<sup>3)</sup> Dieses Phthalid ist schon von T. C. Mc Mullen, Journ. Americ. chem. Soc. 44, 2055 [1922], durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf das Acetat der 1-Naphthoyl-*o*-benzoesäure erhalten worden.