

Über die Kondensationsprodukte von Äthylen und Acetylen mittels der dunklen elektrischen Entladung

von

Milorad Z. Jovitschitsch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Oktober 1907.)

Vor etwa 45 Jahren studierte Berthelot die Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf die chemischen Reaktionen in seinem Ozonizator und erhielt das Ozon, das Schwefelheptaoxyd und noch einige andere Körper. Vor zehn Jahren¹ führten Lozanitsch und ich eine Reihe von Synthesen in demselben, durch einen Manometeransatz modifizierten Apparat aus, den wir Elektrisator nannten, für den ich aber infolge der synthetischen Prozesse, die in ihm verlaufen, den Namen Synthetisator vorschlug. Unter anderem wurde die Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auch auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe geprüft, für welche wir wegen der physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte Polymerisation zu Verbindungen von hohem Molekulargewicht annahmen. Vor uns schon studierte Thenard im Jahre 1874 diese Elektrizität, aber nur auf Acetylen, und fand ebenfalls, daß es sich dabei zu einem von der Zusammensetzung des Acetylens äußerst beständigen Produkt polymerisiert.²

Gleich nach unserer Publikation ergriff Berthelot von neuem die Arbeit auf diesem Gebiet³ und bewies, daß bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen sowohl auf gesättigte als auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sich Wasser-

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 30, 135 (1897).

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 7, 190 (1874).

³ Comptes Rendus (1898), I, 561.

stoff in verschiedenen Quantitäten abspalte, somit keine Polymerisations-, sondern Kondensationsprodukte sich bilden. Der zu diesem Zwecke durch je 24 Stunden dauernde Strom war von der Stärke 2 Ampère und 12 Volt.

Ich bediente mich diesmal eines noch kräftigeren Stromes, als für die ersten derartigen Versuche angegeben wurde, und zwar über 3 Ampère und gegen 100 Volt. In dem Synthetisator ließ ich durch 3 Tage und 2 Nächte fast ununterbrochen diesen Strom auf das trockene Äthylen, dargestellt aus Alkohol und Schwefelsäure, einwirken. Das Äthylen gelangte aus einem Gasometer in den Synthetisator in dem Maße, in welchem es in diesem verbraucht wurde. Es entstanden 3·6 g von dem schon früher beschriebenen, dickflüssigen gelbrötlichen, über 200° siedenden Produkte. Auf dieselbe Weise (Versuchsdauer 30 Stunden) stellte ich gegen 4 g vom festen Kondensationsprodukte des Acetylens dar. Das Acetylen wurde aus Calciumcarbid gewonnen und vollständig trocken der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung ausgesetzt.

Untersuchungen über kondensiertes Äthylen.

Es interessierte mich, zunächst die Größe des Molekulargewichtes dieser beiden Körper zu ermitteln. Das aus Acetylen erhaltene, beim Erhitzen stark zu verpuffende Produkt ist aber so gut wie unlöslich, dagegen das aus Äthylen in Äther und Alkohol leicht löslich. Durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Siegfried aus Leipzig wurde das Molekulargewicht mittels der Siedepunktserhöhung bestimmt und auf 419·7 gefunden.

Gewicht des Alkohols	19·70.
Gewicht der Substanz	0·4668.
Temperaturerhöhung	0·065.

Die Formel $C_{30}H_{60}$, deren Molekulargewicht 420 beträgt, ist ausgeschlossen, weil, wie schon erwähnt, bei der Reaktion keine Polymerisation stattfindet. Auf Grund seiner analytischen Daten, daß aus 100 Volumen Äthylen 25·15 Volumen Wasserstoff und 4·35 Volumen Äthan entstehen, hat Berthelot das Atomverhältnis des Kohlenstoffes zu Wasserstoff in dem

Kondensationsprodukte zu $C_2 : H_{3.4}$ berechnet und zuerst die Formel $(C_{10}H_{16.6})_n$, später die Formeln $(C_8H_{14})_n$ oder $(C_{10}H_{18})_n$ aufgestellt.¹

Durch Elementaranalysen zu entscheiden, welche einfachste Formel dem Kondensationsprodukt zukommt, stieß auf unerwartete Schwierigkeiten. Die für den Kohlenstoff sowohl bei der Äthylenverbindung als auch bei der Acetylenverbindung gefundenen Zahlen bringen mich zu der Ansicht, daß eine bisher unbekannte Fehlerquelle vorliegt.

Es läßt sich aber auf Grund der Berthelot'schen Zahlen und den ermittelten Wasserstoffwerten dann doch eine Berechnung vornehmen.

Für das ermittelte Molekulargewicht von rund 420 passen die Formeln $C_{30}H_{50}$, $C_{32}H_{56}$ und $C_{30}H_{54}$, von den Molekulargewichten 410, 440 und 414 besonders die erste und dritte. Die Wasserstoffwerte mehrerer Verbrennungen variierten zwischen 13% und 14% und sind im Mittel 13.45%.

Die Formel $C_{30}H_{50}$ fordert nur 12.20% H, die Formel $C_{32}H_{56}$ 12.73%. Sie sind also auszuschließen. Es bleibt somit als wahrscheinlichste Formel $C_{30}H_{54}$, welche 13.04% Wasserstoff erfordert. Zur Entscheidung, ob man es mit einem den alyphatischen oder zyklischen Verbindungen gehörigen Körper zu tun hatte, studierte ich die Einwirkung von Brom.

Die ätherische Lösung wurde mit Brom im Überschuß versetzt. Es schied sich nichts aus. Nach Verdunstung des Äthers blieb eine braune, zähe Masse zurück, die sich in warmem Alkohol nicht auflöst, sondern nur schmilzt und beim Erkalten asphaltähnlich wird. Um darin Brom zu bestimmen, erhitzte ich es in zugeschmolzenem Rohre mit konzentrierter Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat bis 100°. Es entstand reichlich eine gelblich-weiße Substanz, die sich aber nicht als Silberbromid, sondern als eine bromfreie Verbindung erwies, welche auf Zusatz von wenigen Kubikzentimetern Salpetersäure in Lösung ging. Das durch Brom entstandene braune Produkt, dessen Gewicht aus 0.32 g kondensierten Äthylens nur etwas über 0.213 g betrug, ist deshalb wahr-

¹ Comptes Rendus (1898), 570.

scheinlich ein Oxydationsprodukt, und das durch Einwirkung von Salpetersäure auf dasselbe erhaltene gelblich-weiße Silbersalz, in welchem Stickstoff nachzuweisen ist, ein Nitrifikationsprodukt.

Wäre die Bindung der Kohlenstoffatome in dem Kondensationsprodukte eine geradlinige, so müßte die Bromaddition relativ leicht vor sich gehen. Dann und wann sah ich zwar aus 0·3 bis 0·35 g angewandter Substanz einige Milligramme eines Brom enthaltenden, gelblich aussehenden Körpers ausfallen; nach seiner geringen Menge ist er wohl aber als ein Produkt einer sekundären Reaktion zu betrachten. Dieses Ausbleiben einer Bromaddition läßt auf eine zyklische Bindung der Kohlenstoffatome im Molekul des Kondensationsproduktes schließen.

Dafür spricht auch das Verhalten der konzentrierten Salpetersäure gegenüber. Von dieser wird es sofort braun, wie wenn man diese zu Anilin oder Benzol hinzufügt. Es entsteht ein dem bei der Bromeinwirkung erhaltenen ähnlicher Körper. Auch beim längeren Stehen tritt keine weitere Veränderung ein; es trennt sich nur die Säure von der an deren Oberfläche schwimmenden braunöligem Flüssigkeit. Erst durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf 50 bis 60° tritt stürmische Reaktion ein, welche man durch Wegnehmen des Gefäßes vom Wasserbade mäßigen kann. Das Glasrohr, in welchem am besten die Reaktion auszuführen ist, füllt sich mit einer schaumigen Masse und die Flüssigkeit wird gelblich klar. Nach Zusatz von Wasser erstarrt die schaumige Masse zu einem plastischen, voluminösen, gelb gefärbten Körper, welcher, mehrere Male mit viel Wasser, schließlich mit Alkohol ausgewaschen, fast unlöslich und im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet wird. Dabei wird er hart, von rötlichem Aussehen. Aus 0·53 g des Kondensationsproduktes, die mit 5 bis 6 cm^3 konzentrierter Salpetersäure behandelt wurden, entstanden 0·552 g von diesem letzteren und aus der sauren Flüssigkeit samt Waschwasser und Alkohol, beim Eindampfen bis zur Trockene, blieben noch 0·065 g zurück, im ganzen also 0·617 g.

Beim Kochen mit Alkohol löste sich bis auf 0·123 g alles, die auch beim wiederholten Behandeln mit diesem unlöslich

blieben. Aus dem noch warmen Filtrat schied sich zuerst ein fester, gelblicher Körper im Gewichte von $0\cdot057\text{ g}$ aus und nach vollkommener Abkühlung des Alkohols eine sirupartige Flüssigkeit, die Hauptmasse des durch die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure erhaltenen Produktes ab, welches nach Verdunstenlassen des Alkohols im Exsikkator zu einem festen, roten, lackähnlichen, anfangs klebrigen, später aber vollständig luftbeständigen Körper erstarrte.

In Alkohol löslicher Teil.

$0\cdot1407\text{ g}$ Substanz ergaben $0\cdot1032\text{ g H}_2\text{O}$ und $0\cdot3040\text{ g CO}_2$.
 $0\cdot120\text{ g}$ Substanz ergaben $11\cdot2$ Volumen N bei 756 mm , $t = 23^\circ$ oder $8\cdot14\%$ H, $59\cdot01\%$ C und $N = 10\cdot46\%$.

Aus diesen Zahlen berechnet sich einfaches Atomverhältnis zu $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
C	59·55	59·01
H	7·81	8·14
N	9·93	10·46

In heißem Alkohol unlöslicher Teil.

$0\cdot110\text{ g}$ Substanz ergaben $0\cdot0741\text{ g H}_2\text{O}$ und $0\cdot2268\text{ g CO}_2$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2$	
C	56·68	56·23
H	7·09	7·49 ¹

Die beiden Oxydations- oder vielmehr Nitrifikationsprodukte unterscheiden sich voneinander um eine CH_2 -Gruppe, sind somit homologe Verbindungen.

¹ Infolge Mangels an der Substanz konnte eine Stickstoffbestimmung nicht vorgenommen werden. Da das Atomgewicht des Stickstoffs beinahe dem des Sauerstoffs entspricht, so läßt sich, vorausgesetzt, daß der Rest bis 100, $100 - (7\cdot49 + 56\cdot23) = 36\cdot28\%$ dem Sauerstoff zukomme, folgendes Atomverhältnis herleiten: $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3$, und daraus die Zahl der Stickstoffatome berechnen, nämlich $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2$.

Um die Konstitution des Kondensationsproduktes zu lösen sowie auch jene seiner Derivate, bedarf man ihrer größerer Mengen. Diesmal genügt festzustellen:

1. daß das reine Äthylen bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung sich nicht polymerisiert, sondern kondensiert, und
2. daß diese Kondensation der Klasse zyklischer Verbindungen gehört.

Untersuchungen über kondensiertes Acetylen.

Schon Thenard¹ hat gefunden, daß es unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln ist. Sein Molekulargewicht konnte deshalb mittels keiner der bekannten Methoden bestimmt werden; ich war gezwungen, mich einer Analogiemethode zu bedienen.

Bei der Elementaranalyse fand ich noch größere Anomalien als beim Kondensationsprodukt des Äthylens. Man kann aber in folgender Weise sich doch eine bestimmte Ansicht bilden.

Berthelot hat nach der kleinen Menge des bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf Allylen abgespalteten Wasserstoffs für das entstandene Kondensationsprodukt die Formel $(C_{15}H_{19})_2$ oder $C_{30}H_{38}$ berechnet.¹ Er hat weiter gefunden, daß die Menge des abgespalteten Wasserstoffs bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf Acetylen ebenso gering ist, woraus sich für das Kondensationsprodukt des Acetylens auf die Formel $C_{30}H_{28}$ oder $C_{30}H_{26}$ schließen läßt. Die Annahme des Eintritts von 30 Kohlenstoffatomen beim kondensierten Allylen und Acetylen stimmte somit mit den gefundenen 30 Atomen beim kondensierten Äthylen überein sowie mit der Tatsache, daß auch die in der Natur vorkommenden höchsten Kohlenwasserstoffe bis 30 Atome in ihren Molekülen enthalten. Die Elementaranalysen ergaben übereinstimmende Werte für Wasserstoff, welche zwischen 6·5 bis 7·00% variierten. Die Formel $C_{30}H_{28}$ erfordert 7·22% und die $C_{30}H_{26}$ nur 6·74%, somit ist diese letztere wahrscheinlich die richtigere. Der Kohlenstoffgehalt war

¹ Comptes Rendus (1898), 573.

aber immer ein bedeutend geringerer, als sich für diese Formeln berechnete. Ich legte anfangs auf diese merkwürdige Tatsache nicht so besonderes Gewicht, da doch aus einer reinen Kohlenwasserstoffverbindung wieder nur eine Kohlenwasserstoffverbindung entstehen kann.

Ich prüfte das Verhalten gegen Brom. Das hornartige Kondensationsprodukt verhält sich äußerst widerstandsfähig. Wenn man das vom inneren Rohre des Synthetisators abgekratzte Produkt mit Alkohol auswäscht, worin nur ein kleiner Teil gelöst wird, und mit Brom direkt versetzt, so tritt fast keine Veränderung ein. Pulvert man aber zu feinem Mehle und setzt dann Brom zu, so tritt momentan erhebliche Wärmeentwicklung ein. Mehrere Versuche stellten fest, daß dabei nur zwei Bromatome addiert werden, und zwar nach dem den zwei Atomen entsprechenden Zuwachs an Gewicht der angewandten Substanz sowie auch nach dem Bromgehalt.

- I. 0·1456 g Substanz, behandelt mit überschüssigem Brom bei gewöhnlicher Temperatur und Druck, ergaben 0·1987 g statt 0·206 g Bromverbindung.
 - II. 0·1262 g Substanz bei denselben Bedingungen ergaben 0·1699 g statt 0·176 g.
 - III. 0·213 g Substanz ergaben 0·1426 g AgBr oder 28·87% Br statt 29·19% für $C_{30}H_{26}Br_2$.
- 0·226 g Substanz ergaben 0·0968 g H_2O und 0·3858 g CO_2 oder 4·76% H und 46·39% C.

Wird das in wenig Äther oder Alkohol suspendierte Kondensationsprodukt in einem 3 bis 4 dm langen offenen Rohr mit Brom auf 100° auf dem Wasserbade erhitzt, hinterbleibt nach Verdunstung des Lösungsmittels und nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol ein Produkt, dessen Bromgehalt so ziemlich drei Bromatomen entspricht. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch von wenig Dibrom- und viel Tribromderivat vor. Bei der Einwirkung war Auftreten von Bromwasserstoff bemerkbar.

- 0·38 g Substanz ergaben auf diese Weise 0·609 g Bromderivat. Davon ergaben 0·350 g, im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, 0·307 g AgBr oder 37·44% Br. Die Formel $C_{30}H_{25}Br_3$ fordert 38·33%.

In einem zugeschmolzenen Rohre, in welchem kondensiertes Acetylen auf 100° mit einem Bromüberschuß 2 Stunden

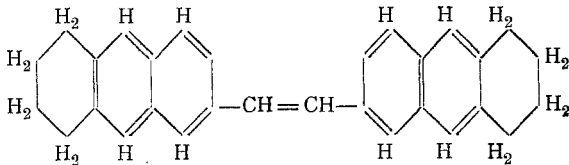
lang erhitzt wurde, beobachtete ich beim Öffnen des Rohres starken Druck von reichlich gebildetem Bromwasserstoff. Der Zuwachs an dem angewandten Kondensationsprodukt entsprach dem Eintritt von vier Bromatomen. Eine Brombestimmung des so erhaltenen Bromderivates bestätigte dies.

0·230 g Substanz ergaben 0·2545 g AgBr oder 45·31% Br statt 45·33% für $C_{30}H_{24}Br_4$.

0·1696 g Substanz ergaben 0·0452 g H_2O und 0·1735 g CO_2 oder 2·97% H und 28·05% C.

Das Bi- und Tribromderivat, behandelt im zugeschmolzenen Rohre mit Brom, geht in das Tetrabromderivat über.

Was die Tatsache anbelangt, daß die Addition von nur zwei Bromatomen sowie auch die Substitution von nur zwei weiteren Bromatomen stattfindet, so könnte das für folgende Konstitution sprechen:



obwohl durch sie das Ausbleiben weiterer Substitution nicht erklärt wird. Vielleicht daß bei über 100° gesteigerter Temperatur noch weitere Substitution erfolgt.

Die Bromderivate ähneln äußerlich im allgemeinen der Mustersubstanz, mit dem Unterschiede aber, daß sie beim Erhitzen nicht verpuffen.

Wie Thenard hervorhob, widersteht das kondensierte Acetylen der Einwirkung rauchender Salpetersäure. Wie ich beobachtet habe, wird sie aber in gepulvertem Zustande selbst von gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure verändert, von rauchender sogar sehr heftig angegriffen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Mit einem Dezigramm (0·1 g) gelang mir die Reaktion auch mit rauchender Salpetersäure trefflich. Als ich 0·7 g verarbeiten wollte, war die Einwirkung so stürmisch, daß das Rohr erglühte und von reichlichen Mengen eines Rauches erfüllt wurde, dessen Geruch deutlich an den

aromatischer Verbindungen erinnerte.¹ Die von der abgetrennten Kohle abfiltrierte saure Flüssigkeit, ohne weiteres bis zur Trockene abgedampft, hinterließ einen lackähnlichen, äußerst zerfließlichen, braunen, in Wasser sehr leicht löslichen Körper; er war stickstoffhaltig. Mehrere Male in Wasser gelöst, abfiltriert und bis zur Trockene eingedampft, dann im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gelangte er zur Analyse.

0·2870 g Substanz ergaben 0·1212 g H₂O und 0·495 g CO₂ oder 4·69 % H und 46·09 % C. Für Stickstoffbestimmung hatte ich leider keine Substanz mehr.

Weiter verarbeitete ich 0·387 g fein zermahlener Substanz mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt keine Veränderung auch bei längerem Stehen ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade, am besten in einem Rohre, das in ein geräumiges, auf 80 bis 90° erhitztes Wasser enthaltendes Becherglas taucht, tritt die Reaktion bald ein. Nach etwa 20 Minuten löst sich das Produkt unter Stickstoffoxydentwicklung vollkommen klar auf; kocht man das Wasser im Becherglas noch eine Zeit lang auf, so scheidet sich durch Zusatz von Wasser zu der Reaktionsflüssigkeit gewöhnlich nichts aus oder aber es entsteht in geringer Menge ein gelber, feiner Niederschlag.

Die abfiltrierte saure Flüssigkeit, bis zur Trockene eingedampft, hinterließ einen gelben, in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslichen, stickstoffhaltigen Körper in einer Menge von 0·449 g. Ohne weitere Reinigung gelangte er zur Analyse.

I. 0·2050 g Substanz ergaben 0·052 g H₂O und 0·2964 g CO₂ oder 2·87 % H und 39·56 % C.

II. 0·1278 g Substanz ergaben 5·6 Volumen N bei 740 mm und $t = 22^\circ$ oder 4·85 % N.

Nach Auflösen dieser Substanz in Wasser und Eindampfen hinterbleibt sie mit dunklerer Farbe, doch mit denselben mißlichen Eigenschaften.

0·115 g Substanz ergaben 0·1637 g CO₂ oder 40·16 % C. Die Wasserstoffbestimmung mißglückte.

¹ Berthelot wies beim Erhitzen dieses Körpers für sich das Styrolen unter anderem nach.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{30}H_{25}N_3O_{30}$, welche für C = 39·69%, für H = 2·75% und für N = 4·63% fordert.

Auffallend ist der so hohe Sauerstoffgehalt und der sehr geringe Kohlenstoffgehalt.

Nachdem ich auch bei der Muttersubstanz, dem kondensierten Acetylen, sowie auch bei dessen Bromderivaten, Di- und Tetrabromid, ebenfalls ein Manko an Kohlenstoff beobachtet habe, glaube ich nicht, daß analytische Fehler vorliegen, sondern daß diese Differenzen auf einer bisher nicht beobachteten Tatsache beruhen. Über diese äußere ich mich in der folgenden Mitteilung.