

zuerst in derselben Kalipipette absorbieren muß, und somit zugleich auch bestimmen kann, und dann erst wird die NO-Bestimmung ausgeführt. Dagegen führt die CO₂-Bestimmung, wie sie Koehe und Marqueyrol angegeben haben, zu falschen Resultaten, denn wenn man das CO₂ von 50-proz. KOH-Lösung absorbieren läßt, so wird ein Teil des anwesenden N₂O ebenfalls gelöst, und die Resultate für CO₂ und N₂O werden deshalb ganz falsch sein, wie es Treadwell¹⁾ nachgewiesen hat. Die Analyse obigen Gases läßt sich mit der neuen Methode entgegen den Anschauungen von Koehe und Marqueyrol glatt durchführen.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

**219. W. Ipatiew und O. Rutala:
Polymerisation des Äthylens bei hoher Temperatur und
Druck in Gegenwart von Katalysatoren.**

[Aus dem Chem. Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.]

(Eingegangen am 5. Mai 1913.)

Die Untersuchung der Polymerisation des Äthylens²⁾ bei 350—380° und bei hohem Drucke zeigte, daß die Produkte dieser Reaktion aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen bestehen, von denen mit Sicherheit Grenzkohlenwasserstoffe, Äthylen- und Polymethylen-Kohlenwasserstoffe abgeschieden worden sind. In den niedrigeren Fraktionen sind neben den Äthylen-Kohlenwasserstoffen hauptsächlich Grenzkohlenwasserstoffe enthalten, in den höheren Fraktionen überwiegen Polymethylen-Kohlenwasserstoffe. Um den Einfluß der Katalysatoren auf den Polymerisationsvorgang beim Äthylen aufzuklären, wurde ein Polymerisationsversuch des Äthylens in Gegenwart von Tonerde angestellt, wobei sich erwies, daß, obgleich dieselben Kohlenwasserstoffe, wie in Abwesenheit dieses Katalysators entstehen, die Menge der gebildeten, höher als 280° siedenden Produkte beinahe um das Doppelte größer ist. Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um den Einfluß zweier Katalysatoren, des Zinkchlorids und Aluminiumchlorids, auf die Polymerisation des Äthylens zu studieren. Wie aus der Arbeit von O. Aschan³⁾: »Über die Bildung der Naphthene und der Naphthensäuren« bekannt ist, hat derselbe bei der Untersuchung der Äthylen-Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei gewöhnlichem Drucke negative Resultate erhalten. Die von uns angestellten Versuche zeigten, daß

¹⁾ Treadwell, Lehrbuch der anal. Chemie, Bd. II, 5. Aufl., S. 662.

²⁾ B. 44, 2978 [1911].

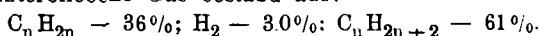
³⁾ A. 324, 23 [1902].

unter Anwendung von Druck das Aluminiumchlorid als ein energischer Katalysator erscheint, welcher die Polymerisation des Äthylens sogar bei gewöhnlicher Temperatur hervorruft.

Polymerisation des Äthylens in Gegenwart von Zinkchlorid.

In den Apparat für hohen Druck wurden 5–6 g trocknes Zinkchlorid gebracht und Äthlen in einer Menge von etwa 40 l eingepreßt, wobei der Druck bis 70 Atm. stieg. Beim Erhitzen des Apparates im elektrischen Ofen wurde konstatiert, daß schon bei 275° die Polymerisation des Äthylens vonstatten geht und eine Druckverminderung stattfindet. In ein und demselben Apparate waren 15 Polymerisationsversuche des Äthylens angestellt worden, wobei der Reaktionszeitraum bei verschiedenen Versuchen innerhalb ziemlich breiter Grenzen variierte. Im Mittel wurde das Ende der Druckverminderung nach 50–60 Stunden beobachtet, wobei zu bemerken ist, daß die ersten Versuche schneller als die letzten verliefen, obgleich das Eisenrohr jedes Mal einer sorgfältigen Reinigung unterworfen wurde.

Flüssige Kondensationsprodukte wurden gegen 22 g erhalten. Nach Abkühlung des Apparates betrug der Druck ca. 30–35 Atm., und das hinterbliebene Gas bestand aus:



Das flüssige Reaktionsprodukt (320 g) stellte eine naphthaartige Flüssigkeit von bräunlicher Färbung und vom spez. Gew. 0.7512 bei 15° dar. Bei deren Destillation (300 g), die bei 20° anfang, wurden folgende Fraktionen erzielt:

1. 20–50° – 30 g	} farblos	4. 150–200° – 20 g	} gelblich
2. 50–100° – 40 »		5. 200–250° – 35 »	
3. 100–150° – 32 »		6. 260–300° – 26 »	

Sa. 183 g

Der Rückstand (39%) stellte eine dunkle dicke Flüssigkeit dar, welche einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wurde.

Die bis 300° siedenden Fraktionen wurden einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei im Endresultate folgende Fraktionen erzielt wurden:

Fraktionen	Sdp.	Menge g	Spez. Gew. bei 20°	n_D^{20}
1.	20–36°	7	0.6380/15°	1.35624/15°
2.	36–50°	10	0.6452/15°	1.36237/15°
3.	50–85°	28	0.6698/20°	1.37493/20°
4.	85–110°	17	0.7003	1.39186
5.	110–128°	10	0.7222	1.40310
6.	128–145°	7	0.7389	1.41494
7.	145–165°	8	0.7624	1.42289
8.	165–205°	21	0.7966	1.44164
9.	205–250°	28	0.8415	1.47086
10.	250–300°	21	0.8706	1.48890

Alle Fraktionen besaßen einen petroleumartigen Geruch, entfärbten Permanganat und addierten Brom. Mit Nitrierungsgemisch zeigten die ersten drei Fraktionen eine kaum merkliche Reaktion, was sich dadurch erklärt, daß sie hauptsächlich aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen bestehen. Die übrigen Fraktionen reagierten energisch mit dem Nitrierungsgemisch.

Die organische Analyse dieser Fraktionen ergab:

N-Frak- tionen	Sdp.	Gewicht g	CO ₂	H ₂ O	C %	H %
1.	20—36°	0.0993	0.3035	0.1449	83.35	16.31
2.	36—50°	0.1071	0.3285	0.1558	83.65	16.16
3.	50—85°	0.1336	0.4116	0.1883	84.01	15.66
4.	85—110°	0.1132	0.3504	0.1240	84.41	15.32
5.	110—128°	0.0848	0.2640	0.1150	84.89	15.07
6.	128—145°	0.0915	0.2867	0.1203	85.47	14.61
7.	145—165°	0.1368	0.4278	0.1822	85.29	14.79
8.	165—205°	0.0985	0.3137	0.1088	87.41	12.28

Die Analysen zeigen, daß die erste Fraktion hauptsächlich Pentan, die II. und III. Fraktion Hexan enthält. Bei den höheren Fraktionen weisen die analytischen Zahlen auf Gegenwart von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen hin. Zu deren Bestimmung wurden alle Fraktionen, angefangen von der III., mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, wobei die hier erzielten Resultate in der folgenden Tabelle angeführt sind.

Fraktionen	50—85°	85—110°	110—128°	128—145°	146—165°	165—205°	205—250°	250—300°
Äthylen-Kohlenwasserstoff- Gehalt	15 %	23 %	36 %	37 %	41 %	50 %	56 %	62 %

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, steigt mit der Temperatur der Äthylen-Kohlenwasserstoff-Gehalt. Wenn man diese Zahlen denjenigen der organischen Analyse für die betreffenden Fraktionen gegenüberstellt, so ergibt sich, daß die nicht über 145° siedenden Fraktionen außer gesättigten nur Äthylen-Kohlenwasserstoffe enthalten, nämlich Hexylen, Heptylen, Octylen und Nonylen; dies folgt klar aus der Zusammenstellung folgender Daten:

Fractionen	Sdp.	d_{20}	n_D^{20}	C %	H %	% ungesätt. KW
3.	50—85°	0.6698	1.3749	84.01	15.66	15
4.	85—110°	0.7003	1.3918	84.41	15.32	23
5.	110—128°	0.7222	1.4031	84.82	15.07	36
6.	128—145°	0.7389	1.4149	85.47	14.67	37
Hexylen	68°	—	—	85.71	14.29	
Heptylen	98°	0.7030	—	85.71	14.29	
Octylen	124°	0.7217	1.4157	85.71	14.29	
Nonylen	153°	0.7433	—	85.71	14.29	

Zur Abscheidung der gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden die unter 50° siedenden Fractionen mit Brom unter starker Kühlung behandelt. Die mit Brom nicht in Reaktion getretene Flüssigkeit wurde einer Fractionierung unterworfen, wobei eine ziemlich konstant siedende Fraction 29—41° abgeschieden wurde, deren Eigenschaften erlauben, den Schluß zu ziehen, daß sie hauptsächlich aus Isopentan besteht.

$$d_{20} = 6239/15^\circ; n_D^{15} = 1.35169.$$

0.0967 g Subst.: 0.2936 g CO₂, 0.1443 g H₂O.

C₅H₁₂. Ber. C 83.33, H 16.67.

Gef. » 82.81, » 16.58.

Die Analyse und die Eigenschaften der erhaltenen Fraction zeigen, daß in ihr kein Methyl-tetramethylen enthalten ist, und daß unter Einwirkung von Zinkchlorid dieses Naphthen, dessen Gegenwart bei der Polymerisation des Amylens unter Teilnahme von Aluminiumchlorid durch O. Aschan¹⁾ bestätigt worden ist, nicht gebildet wird. Möglich ist, daß wegen der hohen Temperatur und des Katalysators eine Isomerisation niedriger Naphthene zu Olefinen stattfindet, wie dies durch die Versuche des einen von uns²⁾ konstatiert worden ist.

Zur Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindung in allen über 50° siedenden Fractionen wurde konzentrierte rauchende Schwefelsäure (mit einem Gehalte von etwa 7—10% Anhydrid) angewandt.

Nach Einwirkung der Schwefelsäure wurden alle Fractionen einer Destillation unterzogen, wobei folgende Fractionen erzielt wurden:

2. 60—63°, 3. 63—85°, 4. 85—110°, 5. 110—130°, 6. 130—156, 7. 156—177°, 8. 177—200°, 9. 200—220°, 10. 220—243°, 11. 243—256, 12. 256—265°.

Die Analysen und Eigenschaften dieser Fractionen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

¹⁾ A. 324, 26 [1902].

²⁾ Ipatiew, B. 36, 2014 [1903].

N-Frak- tionen	Sdp.	d ₂₀	n _D ²⁰	Gew. g	Analysen				Bestandteile der Fraktionen
					CO ₂	H ₂ O	C %	H %	
2.	60— 63°	0.6529	1.36764	0.1021	0.3126	0.1494	83.50	16.26	Hexan C ₆ H ₁₄ C 83.72, H 16.28.
3.	63— 85°	0.6645	1.3727	0.0972	0.2977	0.1422	83.53	16.25	Hexan
4.	85—110°	0.6875	1.3850	0.1256	0.4173	0.1941	83.93	15.91	Heptan C ₇ H ₁₆ C 84.00, H 16.00
5.	110—130°	0.7085	1.3948	0.1109	0.3420	0.1575	84.11	15.78	Octan C ₈ H ₁₈ C 84.21, H 15.79
6.	130—156°	0.7304	1.4050	0.1240	0.3856	0.1687	84.81	15.12	Nonan, Nonanaphthen, Isodekanaphthen
7.	156—177°	0.7500	1.4148	0.1591	0.4956	0.2138	84.96	14.93	Decan, α-Dekanaph- then, β-Dekanaphthen
8.	177—200°	0.7651	1.4216	0.1590	0.4972	0.2098	85.31	14.66	Undecan, Hendekanaph- then, Dodekanaphthen,
9.	200—220°	0.7833	1.4303	0.1211	0.3792	0.1585	85.40	14.54	Dodecan, Tridekanaphthen
10.	220—243°	0.8041	1.4364	0.0894	0.2802	0.1166	85.48	14.49	Tetradekanaphthen, Tridecan
11.	243—256°	0.8175	1.4467	0.1099	0.3456	0.1405	85.76	14.2	Pentadekanaphthen, Tetradecan
12.	256—265°	0.8278	1.4495	0.1491	0.4697	0.1895	85.91	14.12	Naphthene C 85.71, H 14.29

Alle untersuchten Fraktionen reagierten nicht mit Nitrierungs-
gemisch und entfärbten kein Kaliumpermanganat.

Die 2., 3., 4., 5. Fraktion besteht hauptsächlich aus Grenzkohlen-
wasserstoffen. Angefangen von der 6., enthalten alle Fraktionen
Polymethylen-Kohlenwasserstoffe, deren Menge mit der Tem-
peratur steigt, so daß die 12. Fraktion beinahe ausschließlich aus
Naphthenen besteht.

Diese Resultate stimmen vollständig überein mit denjenigen von
W. Ipatiew¹⁾, Engler und Rutala²⁾, die gleiche Gemische von
Kohlenwasserstoffen bei der Kondensation von Äthylen-Kohlenwasser-
stoffen in Abwesenheit von Katalysatoren erhalten haben.

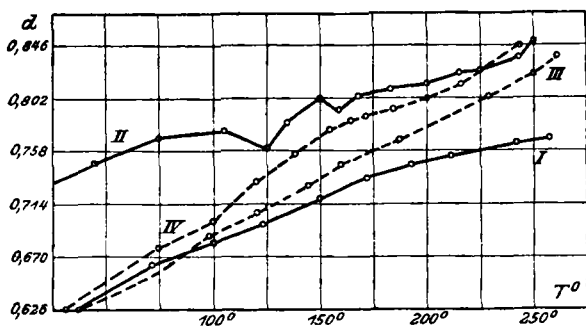
Durch folgendes Diagramm können die erzielten Resultate sehr
anschaulich dargestellt werden; längs der Abscisse sind die Schmelz-
punkte, längs der Ordinate die spez. Gew. eingetragen.

Die II. Kurve stellt die Veränderung der spez. Gew. der bisher
bekannten Naphthene dar; die IV. Kurve den gesättigten Teil der
Kondensationsprodukte des Amylens unter Druck, welche von Engler

¹⁾ B. 44, 2978 [1911].

²⁾ B. 42, 4620 [1908].

und Rutala¹⁾ untersucht worden sind. Die Kurve I zeigt, welche Produkte aus Amylen²⁾ bei dessen Stehen bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Aluminiumchlorid und unter atmosphärischem Druck



entstehen. Die dritte Kurve (III) stellt den Gehalt der durch Kondensation des Äthylens in Gegenwart von Zinkchlorid erhaltenen Kohlenwasserstoffe dar. Eine gleichzeitige Betrachtung der Kurven I, III, IV führt uns zu den Schlüsse, daß sie die Zusammensetzung der drei Haupt-Naphtha-Typen darstellen: I. der amerikanischen, arm an Naphthenen, IV. der aus Baku, reich an Naphthenen, III. der aus Galizien, ein Mittel zwischen den ersten beiden.

Somit kann man durch Wahl passender Bedingungen, nämlich der Temperatur, des Druckes und des Katalysators, künstlich alle Typen erhalten.

Zur Untersuchung der über 280° siedenden Fraktion, welche bei der Äthylen-Kondensation gegen 39% beträgt, wurde sie einer Destillation im Vakuum unterworfen (7–10 mm).

1. 160–175° – 29 g, $d_{20} = 0.9034$ (gelb),
2. 175–190° – 25 „ „ = 0.9200 (dunkelgelb),
3. 190–230° – 21 „ „ = 0.9222 (dunkelrotbräunlich),
4. 230–263° – 26 „ „ = 0.9305 (dunkelbraun).

Alle Fraktionen besaßen einen aromatischen Geruch und reagierten energisch mit Brom.

Mit der Temperatursteigerung erhalten die Fraktionen eine dunklere Färbung und größere Zähigkeit.

Die Analysen der I. Fraktion 160–175° und der IV. Fraktion 230–263° zeigen, daß ihre Zusammensetzung beinahe die gleiche ist und daß sie zugleich aus einem Gemische von ungesättigten,

¹⁾ Rutala, Dissertation, Karlsruhe 1909, 74, 107.

²⁾ Rutala, Dissertation, Karlsruhe 1909, 36.

Äthylenverbindungen enthaltenden Kohlenwasserstoffen und Naphthenen bestehen.

Fraktion 160—175°, $d_{20} = 0.9034$, $n_D^{20} = 1.5035$, C 88.06, H 11.91%.
 „ 230—263°, — „ „ 88.25, „ 11.78 „.

Bei Behandlung dieser Fraktionen mit rauchender Schwefelsäure geht über die Hälfte in Lösung; der in Säure unlösliche Kohlenwasserstoff stellte nach dem Trocknen eine farblose, mit Nitrierungsgemisch nicht reagierende Flüssigkeit dar, deren Analyse ergab:

$d_{20} = 0.8528$, $n_D^{20} = 1.4575$.

0.1018 g Subst.: 0.3217 g CO_2 , 0.1254 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.71, H 14.29.
 Gef. „ 86.18, „ 13.69.

Polymerisation des Äthylens in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Wenn man zur Kondensation des Äthylens im Apparate Ipatiew's für hohe Drucke käufliches Aluminiumchlorid zusetzt und Äthylen bis 70 Atm. hineinpreßt, so verläuft dessen Polymerisation bei 240°, wobei flüssige Kohlenwasserstoffe nur in geringer Menge erhalten werden. Wenn man diese Reaktion bei 280° durchführt, so erhält man nur einen kohligten Rest, und das Gas besitzt die Zusammensetzung:

C_nH_{2n} : 4.0%, H_2 : 10.0%, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$: 86%.

Wenn man zur Reaktion frisch hergestelltes Aluminiumchlorid verwendet, so verläuft die Äthylen-Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von flüssigen Produkten. Bei 200° werden keine flüssigen Produkte erzielt und im Apparate befindet sich nur ein kohligter Rückstand.

Die flüssigen Kondensationsprodukte sind von grünlichroter Färbung, fluorescieren, besitzen einen unangenehmen Geruch, spez. Gew. $d_{15} = 0.7842$. Gegen 30% gehen bis 150° über. Bei der Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

- I. 21—100° — 10 g, $d_{15} = 0.6777$, $n_D^{15} = 1.3690$.
 - II. 100—200° — 6 „, $d_{20} = 0.7302$, $n_D^{20} = 1.4054$.
 - III. 200—300° — 6 „, „ = 0.8013, „ = 1.4434.
- über 300° — 9 „.

Zur Entfernung der ungesättigten Verbindungen wurden alle drei Fraktionen mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Nach der Destillation wurden vier Fraktionen erhalten, deren Analyse und Eigenschaften in der Tabelle angeführt sind:

N-Frak- tionen	Sdp.	d ₂₀	n _D ²⁰	Gew. g	CO ₂	H ₂ O	C g	H g
I.	31— 85°	0.6574/15°	1.3645/15°	0.0971	0.2978	0.1424	85.50	16.30
II.	85—156°	0.6946	1.3884	0.0869	0.2691	0.1221	84.45	15.65
III.	156—200°	0.7344	1.4072	0.0791	0.2468	0.1089	84.74	15.23
IV.	200—250°	0.7766	1.4260	0.0940	0.2986	0.1284	85.13	14.58

Alle Fraktionen reagierten nicht mit Brom, Kaliumpermanganat und Nitrierungsgemisch. Die Analyse zeigt, daß in den ersten drei Fraktionen hauptsächlich Paraffin-Kohlenwasserstoffe enthalten, und nur in den über 200° siedenden Fraktionen Naphthene anwesend sind.

Somit gibt das Aluminiumchlorid bei der Äthylen-Kondenstion bedeutend weniger Naphthene, als der Katalysator Zinkchlorid.

St. Petersburg, 12. April 1913.

220. E. Votocek und J. Matějka: Synthesen von Alkoxy-malachitgrünen mittels Aryl-magnesiumhaloiden.

[Vorgetragen am 11. November 1910 in der Sitzung der böhmischen Kaiser-Franz-Josefs-Akademie für Wissenschaften zu Prag.]

(Eingegangen am 7. Mai 1913.)

Die bei der Kondensation von Tetramethyldiamino-benzhydrol seinerzeit beobachteten Anomalien¹⁾ veranlaßten uns zu Synthesen der Alkoxy-malachitgrüne mittels Aryl-magnesiumhaloiden. Es war hier zu erwarten, daß wir zu normalen Alkoxyderivaten gelangen werden, da, wie bekannt, die Synthesen mittels Grignardschem Reagens schon in der Kälte, event. bei gelinder Temperatur stattfinden, so daß Umlagerungen nicht zu befürchten waren.

Daß sich Aryl-magnesiumhaloide zur Synthese von Triphenyl-methan-Farbstoffen verwenden lassen, ist schon durch eine Reihe von Forschern gezeigt worden, und es sind die betreffenden Synthesen größtenteils Anwendungen der Grignardschen Methode zur Darstellung tertiärer Alkohole, d. h. deren Übertragung auf kompliziertere Körper mit mehreren reaktiven Funktionen²⁾.

¹⁾ B. 40, 406 [1907]; 42, 1605 [1909].

²⁾ Baeyer und Villiger, B. 36, 2775 [1903]; 37, 597 [1904]; Ehrlich und Sachs, B. 36, 4296 [1903] usw.