

Konzentration der Natronlauge (wie beim Mesoporphyrin) ausfällt. Aus kalter 2,5-prozentiger Salzsäure krystallisiert dann das salzsäure Salz des Hämatoporphyrins sofort. Die Ausbeute an reinem Material beträgt ca. 40%. Es erscheint dies bemerkenswert deshalb, weil die Ausbeuten der bisherigen Autoren an Hämatoporphyrin (90%) sich nicht auf krystallisiertes Salz, sondern auf freies amorphes Porphyrin beziehen.

---

**318. H. Staudinger, R. Endle und J. Herold: Über die pyrogene Zersetzung von Butadien-Kohlenwasserstoffen.**

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 12. Juli 1913.)

Da Butadien-Kohlenwasserstoffe nach einer Reihe von Verfahren auf pyrogenem Wege gewonnen werden<sup>2)</sup>, so bot es Interesse, das Verhalten dieser Körper bei höherer Temperatur kennen zu lernen.

Einige Resultate seien im Folgenden mitgeteilt, um bei der intensiven Bearbeitung dieses Gebietes die ungestörte Weiterarbeit zu sichern.

Bisher wurde hauptsächlich das Verhalten von Isopren bei höherer Temperatur untersucht, und das interessanteste Ergebnis war die Beobachtung, daß sich Isopren beim Durchleiten durch eine auf 750° erhitzte Röhre zu 45—55% in einen Teer verwandelt, der nach Aussehen und Zusammensetzung ganz dem Steinkohlenteer gleicht. In dem Teer lassen sich nachweisen: Benzol, Toluol, Naphthalin,  $\alpha$ -Methyl-naphthalin, Anthracen und höher molekulare Kohlenwasserstoffe, so Chrysen. Der Rest des Isoprens wird in leichtflüchtige Bestandteile: Butadien, und in Gase: Wasserstoff, Methan und Äthylen verwandelt, ferner entsteht Retortenkohle.

Um die Zwischenprodukte bei der Umwandlung kennen zu lernen, wurde die Zersetzung des Isoprens sowohl im Vakuum vorgenommen, als auch bei tieferer Temperatur.

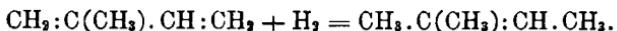
Bei 400—500° und bei Atmosphärendruck ist Isopren zum Teil noch beständig, zum Teil wird es zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen

---

<sup>1)</sup> Ein Teil der Versuche ist von Hrn. Dipl.-Ing. Herold im Chemischen Institut Karlsruhe ausgeführt worden.

<sup>2)</sup> Vergl. H. Staudinger und H. W. Klever, Darstellung von Isopren, B. 44, 2212 [1911]; Harries und Gottlob, A. 388, 228; ferner Elberfelder Farbwerke, D. R.-P. 241895; C. 1912, I, 175.

polymerisiert; es entstehen Terpen-Kohlenwasserstoffe, die Ähnlichkeit mit denen haben, die sich als Nebenprodukte bei der Polymerisation des Isoprens zu Kautschuk<sup>1)</sup> bilden, und die noch weiter studiert werden sollen. Gase treten dabei nur wenig auf; daß aber eine weitere tiefergreifende Veränderung stattgefunden hat, zeigt die Umwandlung eines Teiles des Isoprens in Amylen, wobei sich durch Addition von Wasserstoff in 1.4-Stellung an Isopren wohl Trimethyläthylen bildet:



Bei 600—700° ist die Umwandlung des Isoprens dagegen fast vollständig; dabei resultiert ein Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, das keinen terpenartigen Charakter mehr hat, sondern eher einem Rohpetroleum gleicht; ferner reichlich Gase, in denen sich Äthylen, Propylen und Butadien nachweisen lassen. Bei Temperaturen über 700° bilden sich auch aromatische Verbindungen, die bei 750° fast ausschließlich, bei 800° allein nachgewiesen werden konnten.

Sehr bedeutend ist weiter der Einfluß der Verdünnung: bei 700° und einem Vakuum von 20—25 mm bleibt fast die Hälfte des Isoprens unverändert; aus dem übrigen entstehen außer Gasen stark ungesättigte Verbindungen, aber kein Teer. Es findet also hier eine ähnliche Zersetzung statt wie unter gewöhnlichem Druck bei ca. 500°. Noch viel haltbarer ist der verdünnte Isopren-Dampf bei höherer Temperatur, wenn man ihn nur kurze Zeit hoch erhitzt und rasch abkühlt. So konnte im »Isopren-Apparat«, den Staudinger und Klever schon früher kurz skizziert haben, und dessen genauere Beschreibung an anderer Stelle erfolgen wird, Isopren über eine hellrot glühende Platinspirale bei einem Vakuum von 15 mm mehrmals überdestilliert werden, ohne daß bedeutende Veränderung erfolgte<sup>2)</sup>.

Wenn man also Isopren resp. Butadien durch pyrogene Reaktionen herstellen will, so wird man nur dann auf günstige Ausbeuten rechnen können, wenn man mit stark verdünnten Dämpfen arbeitet und möglichst kurze Zeit hoch erhitzt.

Was die Bildung der aromatischen Verbindungen betrifft, so ist die einfachste Erklärung, daß sich Isopren primär zu hydroaromatischen Produkten polymerisiert; diese Terpene werden dann weiter durch Polymerisation oder event. Kondensation mit Isopren, in höher molekulare Produkte übergehen, und dies Gemisch von Ter-

<sup>1)</sup> Über die Polymerisation von Isopren zu Terpenen, wobei außer cyclischen auch offenkettige Produkte auftreten können, vergl. Harries, B. 35, 3265 [1902]; A. 383, 204; ferner Lebedew, C. 1910, II, 1744.

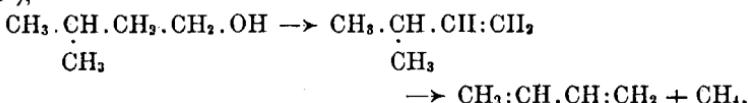
<sup>2)</sup> Staudinger und Klever, I. c.

penen und Polyterpenen wird sich in bekannter Weise<sup>1)</sup> unter Dehydrierung in aromatische Produkte zersetzen. Dabei werden die Seitenketten, leicht wohl hauptsächlich die Isopropylgruppe, abgespalten; wahrscheinlich schon vor der Dehydrierung, weil sich schon bei 600—700° reichlich Gase bilden.

Es wäre aber auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß sich der Teer aus Acetylen und Äthylen-Derivaten gebildet hätte, die primär durch pyrogene Zersetzung des Isoprens entstehen könnten. Diesen Reaktionsverlauf halten wir aber für ausgeschlossen, weil Acetylen und seine Derivate beim Arbeiten im Vakuum und bei tiefer Temperatur nicht oder nur spurweise nachzuweisen waren.

Die Bildung des Butadiens aus Isopren ist noch nicht völlig aufgeklärt; sie könnte durch Spaltung von hydro-aromatischen Substanzen erklärt werden<sup>2)</sup>, bei denen Seitenketten abgespalten worden sind. C. Engler und H. Staudinger konnten z. B. nachweisen, daß Rohpetroleum aus Baku, also ein Gemisch von hydroaromatischen Substanzen, bei der pyrogenen Zersetzung Butadien liefert<sup>3)</sup>.

Es könnte sich aber weiter das Butadien auch aus Amylen gebildet haben, das ja bei tieferer Temperatur, bei 500°, als Umwandlungsprodukt des Isoprens nachzuweisen ist. Wir untersuchten deshalb die pyrogene Zersetzung des käuflichen Trimethyl-äthylens und fanden, daß sich aus ihm bei 750° in der Tat geringe Mengen von Butadien bilden. Die Ausbeuten sind aber dabei nur sehr schlecht, und viel reichlicher entsteht Butadien bei der Zersetzung des Amylalkohols, wie schon Caventou<sup>4)</sup> und Thiele<sup>5)</sup> nachgewiesen haben. Das eigentliche Trimethyl-äthylene neigt danach viel weniger zur Methan-Abspaltung, als das Isopropyl-äthylene, das als primäres Produkt bei der pyrogenen Zersetzung des Amylalkohols anzunehmen ist<sup>6)</sup>,



<sup>1)</sup> Vergl. G. Schultz, B. 10, 113 [1877]; Tilden, Soc. 45, 410 [1884]; Über die Zersetzung von Terpentinöl bei hoher Temperatur: C. Liebermann und O. Burg, B. 11, 723 [1878]; Salzmann und Wichelhaus, B. 11, 802, 1431 [1878]: Über die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Braunkohlenteerölen.

<sup>2)</sup> Die einfachste Spaltung dieser Art ist der Übergang von Tetrahydrobenzol in Butadien. Elberfelder Farbwerke, D. R.-P. 241895.

<sup>3)</sup> Noch nicht publizierte Versuche.

<sup>4)</sup> A. 127, 93 [1863].

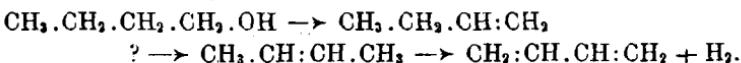
<sup>5)</sup> A. 308, 337 [1899].

<sup>6)</sup> Über die Umwandlung von Amylalkohol in Amylen bei höherer Temperatur, vergl. Ipatiew, B. 36, 2006 [1903].

Dagegen liefert die pyogene Zersetzung des Trimethyl-äthylens viel reichlichere Ausbeuten an Teer (Benzol, Naphthalin und Anthracen), der sich, wie schon Thiele angibt, bei der Amylalkohol-Zersetzung nur in geringer Menge bildet; das Entstehen dieses Teeres ist auf primäre Umwandlung des Amylens in Isopren durch Wasserstoffabspaltung in 1.4-Stellung zurückzuführen. Man kann nämlich aus Amylen durch Erhitzen seiner Dämpfe im Vakuum auf 750° — allerdings in schlechter Ausbeute — Isopren erhalten. Auch im Isopren-Apparat ist diese Überführung trotz der günstigeren Versuchsbedingungen nicht quantitativ durchzuführen<sup>1</sup>).



Beim Trimethyl-äthylen tritt also — im Gegensatz zu den Haberschen Ausführungen<sup>2</sup>), — ein Lösen des Wasserstoffs vom Kohlenstoff ein und nicht eine Trennung der Kohlenstoffbindung unter Abspaltung von Methan; ähnlich muß die Reaktion bei der pyogenen Zersetzung des Butylalkohols stattfinden; denn auch hier entstehen geringe Mengen Butadien, deren Bildung wohl auf Wasserstoff-Abspaltung aus einem primären Buten zurückzuführen ist<sup>3</sup>).



Butadien kann sich dann bei pyogener Zersetzung auch an der Teerbildung beteiligen; ein Versuch zeigte, daß es, wie Isopren, bei 750° in ein Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwandelt wird. Allerdings sind die Ausbeuten hier wesentlich geringer, und dies dürfte damit zusammenhängen, daß das Butadien auch bei tiefer Temperatur sich viel langsamer polymerisiert als das Isopren und die Vorstufen der aromatischen Kohlenwasserstoffe deshalb nicht so reichlich entstehen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß sich auch Dimethyl-butadien bei höherer Temperatur wie Isopren verhält, und daß sich aus ihm bei 800° Teer und ferner in geringer Menge Butadien bildet.

Die Versuche können als neues Material zur Frage nach der Bildung des Steinkohlenteers aus Kohle Bedeutung haben, und zwar könnte man annehmen, daß die in der Kohle enthaltenen komplizierten organischen Verbindungen, unter denen nach Pictets<sup>4</sup>)

<sup>1</sup>) Nach Versuchen von Hrn. Dr. H. W. Klever.

<sup>2</sup>) Journ. f. Gasbeleuchtung 1896, S. 395 und 799.

<sup>3</sup>) Die pyogene Zersetzung der Butene und Pentene ist noch zu untersuchen.

<sup>4</sup>) B. 44, 2486 [1911].

Untersuchungen Derivate der hydro-aromatischen Reihe sind, sich beim Erhitzen primär in Butadien-Kohlenwasserstoffe spalten, die dann sekundär den Teer bilden. Wie erwähnt, ist solche Spaltung hochmolekularer hydro-aromatischer Substanzen unter Bildung von Butadien durch die Untersuchungen von C. Engler und Staudinger erwiesen worden.

Wenn man auch bisher nur geringe Mengen von Isopren und Butadien bei der trocknen Destillation der Steinkohle erhalten hat<sup>1)</sup>, so sollten diese Kohlenwasserstoffe doch viel reichlicher auftreten, wenn man im Vakuum statt unter gewöhnlichem Druck arbeitet, falls sie wirklich die Teerbildner sind. Es werden aber beim Erhitzen von Kohle im Vakuum keine größeren Ausbeuten an Butadien erhalten<sup>2)</sup>, so daß eine Polymerisation von Butadien-Kohlenwasserstoffen für die Teerbildung nur in untergeordnetem Maße in Betracht kommen kann. Die Hauptmenge des Teers wird wohl der Dehydrierung oder einem Zerfall von hydro-aromatischen Substanzen ihr Entstehen verdanken, wie es Pictet durch seine Versuche sehr wahrscheinlich gemacht hat<sup>3)</sup>.

#### Experimentelles<sup>4)</sup>.

##### Zersetzung von Isopren.

**Versuchsanordnung.** Bei den ersten Versuchen wurden Isopren-Dämpfe durch eine mit Tonscherben beschickte schwer schmelzbare Glasröhre geleitet und so gute Teer-Ausbeuten erhalten. Dann wurden Eisenröhren angewandt; darin war aber die Zersetzung des Isoprens unter Gasentwicklung und Kohleabscheidung viel stärker, so daß wieder zu Glasrohr oder für Versuche bei höherer Temperatur zu Quarzrohr gegriiffen wurde, das, um den Prozeß der Teer-Bildung bei der Gasfabrikation möglichst zu imitieren, mit ausgeglühtem Koks gefüllt wurde. Das 100 cm lange und 1½ cm weite Glasrohr wurde

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Meyer-Jacobson, Bd. I, S. 884, ferner D. R.-P. 248178 der Gesellschaft für Teerverwertung.

<sup>2)</sup> Aus 100 g getrockneter Saarkohle wurden z. B. bei der Destillation im Vakuum 0.15 g sehr unreines Butadien-tetrabromid erhalten. Beim Erhitzen ohne Vakuum konnten 0.22 g aus 100 g isoliert werden.

<sup>3)</sup> Über die Bildung von Teer aus Acetylen vergl. R. Meyer, B. 45, 1609 [1912]; über die pyogene Bildung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe vergl. die Arbeiten von Krämer.

<sup>4)</sup> Die zu diesen Untersuchungen gebrauchten größeren Mengen Isopren und Dimethyl-butadien verdanken wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Badischen Anilin- und Soda-fabrik, der wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

im Ubbelohde-Ofen geheizt, die Temperatur durch ein Le Chate-liersches Pyrometer gemessen, und nach dem Anheizen das Isopren durch einen Tropftrichter mit Tropfenzähler langsam zugegeben, wobei ein ganz schwacher Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet wurde. Zum Kondensieren der Reaktionsprodukte dienten vier hinter einander geschaltete Vorlagen, deren erste nicht gekühlt wurde, während die zweite auf  $-15^{\circ}$ , die dritte und vierte auf  $-80^{\circ}$  abgekühlt war. Schließlich war noch ein Peligot-Rohr angeschaltet, das eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff enthielt, um flüchtige ungesättigte Verbindungen zu absorbieren.

#### Zersetzung von Isopren in größerem Maßstabe.

349 g Isopren wurden während  $18\frac{1}{2}$  Stunden durch den Apparat bei ca.  $750^{\circ}$  durchdestilliert (also ca. 19 g in einer Stunde). In der Röhre schieden sich ca. 15 g Kohle aus. In den beiden ersten Vorlagen befand sich ein braunschwarzer, dickflüssiger Teer, in den andren bei gewöhnlicher Temperatur leichtflüssige Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Benzol, das in der Kältemischung erstarrt und leicht zu einer Verstopfung des Apparates führen kann. An Destillaten wurden im ganzen 196 g gewonnen. Um die Menge der Gase zu bestimmen, wurden von den 349 g Isopren genau 40 g gesondert durchdestilliert nachdem der Versuch einige Zeit in Betrieb war, und das entweichende Gas in einem großen, mit Kochsalz-Lösung gefüllten Ballon aufgefangen. Der Abfluß der Salzlösung wurde dabei durch einen Quetschhahn so reguliert, daß weder Unter- noch Überdruck im Apparat herrschte. Das Volumen des Gases wurde durch Wägung der ausgeflossenen Salzlösung bestimmt und betrug 21.2 l. Diese Gasmenge wog nach Bestimmung des Litergewichts 14.26 g. Danach hat sich aus 40 g Isopren 35.7 % Gas gebildet, und dieser Prozentsatz an Gas kann als ungefährer Wert für den ganzen Versuch angenommen werden, so daß sich folgendes Gesamtresultat ergibt:

124.7 g Gas . . .	33.7 %
196.0 » Teer . . .	56.1 »
15.8 » Kohle . . .	4.8 »

also aus 349 g Isopren 387 . . . . . 96.6 %

Die Kohle hatte das Aussehen von Retortenkohle und leitete den elektrischen Strom. Die Gase bestanden nach der Analyse aus 13.6 % (zweiter Versuch 13.6 %) ungesättigten Kohlenwasserstoffen, 58 % (zweiter Versuch 60.3 %) Methan und 23.5 % (19.9 %) Wasserstoff. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bestanden wesentlich aus Äthylen: Die Gase wurden während des Versuches durch die Bromlösung geleitet und so Äthylen-bromid erhalten.

Der Teer wurde fraktioniert destilliert mit folgendem Ergebnis:

1.	80—85° Benzol	10 g,	5.3 %
2.	85—130° Toluol	53 »	27.8 »
3.	130—180°	12 »	6.4 »
4.	180—230° Naphthalin	21 »	11.2 »
5.	230—300° Methyl-naphthalin	19 »	9.8 »
6.	300—380° Anthracen und Phenanthren	15 »	8.0 »
7.	380—400° Chrysen	18 »	9.2 »
8.	400—420°	5 »	2.7 »
9.	Pech und Kohle	38 »	19.6 »
		191 g	100 %

Die einzelnen Destillate wurden meistens nochmals durch Fraktionieren gereinigt; Fraktion 1 ließ sich dann leicht durch Überführen in Nitro-benzol und Dinitro-benzol als Benzol identifizieren. Das aus Fraktion 2 herausdestillierte Toluol wurde als Dinitro-toluol charakterisiert. Das Naphthalin, das hier wie im Steinkohlenteer sehr reichlich auftritt, zeigt nach Umkristallisieren aus Petroläther den richtigen Schmelzpunkt; von den Methyl-naphthalinen in Fraktion 5 konnte das  $\alpha$ -Methyl-naphthalin durch sein Pikrat abgeschieden und nachgewiesen werden, Schmp. 117—119°. Aus Fraktion 6 lässt sich das Anthracen durch Umkristallisieren aus Essigester leicht erhalten; das in den Mutterlaugen befindliche Phenanthren wird durch öfteres Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt. Fraktion 7 enthält außer Anthracen einen höherschmelzenden Kohlenwasserstoff (Schmp. 243—245° nach öfterem Umkristallisieren aus Essigester); nach Mischprobe ist es Chrysen.

### Vergleichende Versuche.

#### Zersetzung des Isoprens bei verschiedenen Temperaturen.

1. Bei 750°. 80 g Isopren wurden während 5 Stunden durch das Rohr durchdestilliert; das Rohr hat danach durch Kohle- und Teerabscheidung um 6 g zugenommen = 7.5 %. Kondensiert sind:

in der	1. Vorlage ohne Kühlung	30 g
	2. Vorlage — 15°	6 »
	3. u. 4. Vorlage — 80°	5.5 »
Summa		41.5 g

In der Bromvorlage verbleibt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels und des überschüssigen Broms ein Gemisch von Bromiden, von denen die tiefstiedenden im Vakuum abdestilliert wurden: 12.5 g vom Sdp. 30—32° bei ca 20 mm = Äthylenbromid. Der Rückstand wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und beim Abdunsten scheidet sich 1.0 g Butadien-tetrabromid aus. Aus den auf —80° gekühlten Vorlagen 3 und 4 werden nach Erwärmen auf Zimmertemperatur die entweichenden Gase in Bromlösung geleitet, so aber

nur ganz geringe Mengen Butadien-tetrabromid erhalten. Danach wurde der Inhalt der Vorlagen gewogen und fraktioniert destilliert.

bis 75° (aus der Vorlage 2-4)	1.0 g ungesättigt
75—90° . . . . .	3.2 » z. T. noch schwach ungesättigt, wird in Kältemischung fest, Benzol
90—120° . . . . .	10.0 » schwach ungesättigt
120—200° . . . . .	10.9 » schwach ungesättigt, flüssig
200—250° . . . . .	4.5 » fest, Naphthalin
250—300° . . . . .	2.5 » z. T. fest
300 bis ca. 400° . . . . .	5.0 » fest, Anthracen u. Phenanthren?

Versuch bei 800—820°. Bei dieser Temperatur treten in den niederen Fraktionen keine ungesättigten Verbindungen mehr auf; die Ausbeuten an Teer sind geringer. Angewandt 70 g Isopren, Dauer 6 Stunden, Gewichtszunahme des Rohres durch Bildung von Kohle 8 g = 11.5 %. Aus der Brom-Vorlage wurden 5.5 g Äthylenbromid und 1.2 g Butadien-tetrabromid gewonnen. Kondensat in den Vorlagen 23.5 g, davon:

bis 80° . . . . .	0.5 g ganz schwach ungesättigt
80—90° . . . . .	5.3 » gesättigt, Benzol
90—150° . . . . .	2.8 » gesättigt, Toluol enthaltend
150—200° . . . . .	2.0 » gesättigt
200—250° . . . . .	3.0 » fest, größtenteils Naphthalin
250—300° . . . . .	1.2 » z. T. halbfest
300—350° . . . . .	1.0 » fest, Anthracen + Phenanthren enthaltend
über 350° . . . . .	1.2 » fest, z. T. Anthracen enthaltend

Versuch bei 700°. Angewandt 50 g Isopren, Dauer 3 Stunden. In der Bromvorlage neben Äthylenbromid 1.2 g Butadien-tetrabromid, als Kondensat wurden 23.5 g erhalten, die von 50° bis über 300° sieden. Alle Fraktionen werden nicht fest und sind gegen Brom und Kaliumpermanganat stark ungesättigt, also die Dehydrierung ist nicht beendet.

Versuch bei 600°. Angewandt 85 g Isopren, Dauer 4 Stunden. In die Vorlage wurden 61.5 g Kondensat erhalten, davon

in der	1. Vorlage ohne Kühlung . . . . .	52 g
	2. Vorlage (-150°) . . . . .	6.5 »
	3. u. 4. Vorlage (-80°) . . . . .	3.5 »

Die aus der Brom-Vorlage erhaltenen Bromide bestehen aus Äthylenbromid (18.8 g), Sdp. 125—130° und Butadien-tetrabromid (0.5 g). Aus den Vorlagen wurden die tiefesiedenden Anteile in eine Brom-Lösung abdestilliert und aus dieser wurden 3 g eines flüssigen Bromids erhalten, das bei 140—150° siedete, also wahrscheinlich Propylenbromid darstellt, und 1.2 g Butadien-tetrabromid. Die über Zimmertemperatur siedenden Anteile wurden dann fraktioniert destilliert.

bis 45° . . . . .	3.5 g	120—150° . . . . .	5.0 g
40—80° . . . . .	15.0 »	150—200° . . . . .	6.5 »
80—95° . . . . .	10.0 »	über 200° . . . . .	6.0 »
95—120° . . . . .	7.5 »		53.5 g

Alle Fraktionen sind stark ungesättigt; die ersten drei geben mit alkoholischem Silbernitrat geringe weiße Niederschläge, was auf Vorhandensein von Acetylen-Kohlenwasserstoffen schließen läßt.

Versuch bei 500°. Angewandt 80 g Isopren, Dauer 7 Stunden. Erhalten wurden in den Vorlagen 69.5 g Kondensat, also ist nur geringe Vergasung eingetreten. Resultat der Fraktionierung:

unter 20° . . . . .	0.5 g	50—100° . . . . .	4.0 g
20—30° . . . . .	4.0 »	100—190°	
30—40° . . . . .	24.2 »	hauptsächlich	
40—50° . . . . .	13.8 •	150—190° . . . . .	18.0 »

Verlust . . . . . 5.0 »

In den ersten Fraktionen waren mit alkoholischer Silbernitratlösung Spuren von Acetylen-Derivaten nachweisbar; sie bestanden zu  $\frac{2}{3}$  aus Isopren, zu  $\frac{1}{3}$  aus Amylen, wie durch Überführen in Dibromide und Fraktionieren derselben nachgewiesen wurde. Aus dem höhersiedenden Teil konnte ein bei 155—158° (bei 720 mm) und ein bei 163—167°<sup>1)</sup> (bei 720 mm) siedender Kohlenwasserstoff gewonnen werden; beide sollen noch untersucht werden.

Versuch bei ca. 430°. Angewandt 163 g Isopren, Dauer 12 Stunden, Menge des Destillates 158 g = 97 %. Bei der Fraktionierung destillierten:

30—45° 97 g      160—180° 48 g

Die letztere Fraktion ließ sich in zwei Teile trennen:

164—168° bei ca. 760 mm 11 g      172—177° bei 760 mm 9 g.

Möglicherweise liegt in dem Kohlenwasserstoff der ersten Fraktion Myrcen vor, in dem der zweiten Fraktion Dipenten, doch gelang die sichere Identifizierung bisher nicht.

Zersetzung bei 700° im Vakuum bei 15 mm. Bei diesem Versuche wurde die vierte Vorlage statt auf —80° mit flüssiger Luft gekühlt. Angewandt 50 g Isopren, Dauer 5 Stunden. Von dem in der 4. Vorlage enthaltenen Kondensat wurden die bei Zimmertemperatur flüchtigen Teile in Bromlösung destilliert, und so ca. 1 g Butadien-tetrabromid neben flüssigen Bromiden erhalten. Menge der höhersiedenden Kondensate: 39.6 g, von denen 23.2 g bis 50° destillieren und aus Isopren und wenig Amylen bestehen, wie durch Überführen in die Dibromide nachgewiesen wurde. Diese tiefsiedenden Anteile geben mit Silbernitrat einen Niederschlag eines Silbersalzes, enthalten also auch Acetylen-Verbindungen, aber in so geringer Menge, daß keine Analyse des Ag-Salzes ausgeführt werden konnte.

#### Zersetzung des Butadiens.

19 g Butadien aus Butadien-tetrabromid nach Thiele gewonnen, wurden während 2 $\frac{1}{2}$  Stunden bei 800° durch ein mit Koks gefülltes Quarzrohr destilliert; Gewichtszunahme des Rohrs 2.5 g. In der Bromvorlage, ebenso

<sup>1)</sup> Dipenten konnte nicht darin nachgewiesen werden, mit Brom wurde kein Dipenten-tetrabromid erhalten.

auch in der auf  $-80^\circ$  gekühlten Vorlage, war unverändertes Butadien nicht mehr nachweisbar. Menge des Teers 6 g.

bis  $80^\circ$ : ca. 0.5 g ganz schwach ungesättigt,  
 $80-90^\circ$ : 1.5 g Benzol,  
 $90-150^\circ$ : 0.7 » flüssig gesättigt,  
 $150-200^\circ$ : ca. 0.2 g flüssig gesättigt,  
 $200-250^\circ$ : 1.2 g zum Teil fest, hauptsächlich Naphthalin,  
über  $250^\circ$ : 0.8 » » » zum Teil Anthracen.

### Zersetzung des 2.3-Dimethyl-butadiens.

Versuch bei  $800^\circ$ . Angewandt 100 g, Dauer 7 Stunden. Zunahme des Rohrs durch Kohleabscheidung 11 g. In der Brom-Vorlage neben flüssigen Bromiden 0.2 g Butadien-tetrabromid. Menge des Teers 45 g.

bis  $80^\circ$ : 0.5 g ungesättigt,  
 $80-90^\circ$ : 4.7 » schwach ungesättigt, Benzol,  
 $90-120^\circ$ : 9.0 » Toluol als Dinitrotoluol nachgewiesen, flüssig gesättigt,  
 $120-150^\circ$ : 3.8 » » » » » »  
 $150-200^\circ$ : 3.0 » » » » » »  
 $200-250^\circ$ : 6.5 » größtenteils aus Naphthalin bestehend,  
 $250-300^\circ$ : 3.5 » zum Teil fest,  
 $300-350^\circ$ : 3.8 » fest, zum Teil Anthracen enthaltend,  
über  $350^\circ$ : 3.0 » » » » »

Die Zersetzung verläuft also ähnlich wie die des Isoprens, nur tritt bedeutend mehr Toluol auf.

Versuch bei  $700^\circ$ . Angewandt 60 g, Dauer 3 Stunden. Ausbeute 27 g Teer. In der Brom-Vorlage war Butadien als Tetrabromid nachweisbar. Die Kohlenwasserstoffe, die konstant von  $30^\circ$  ab sieden, sind alle stark ungesättigt, also bei dieser Temperatur, analog wie beim Isopren, noch nicht in aromatische Substanzen übergegangen.

### Zersetzung des Trimethyl-äthylens<sup>1)</sup>.

Bei  $750^\circ$  ohne Vakuum. Angewandt 50 g, Dauer 3 Stunden. Kondensiert waren

in Vorlage 1 ohne Kühlung . . . . .	15.7 g
» » 2 $-150^\circ$ . . . . .	3.2 »
» » 3 und 4 $-80^\circ$ . . . . .	1.2 »

Aus der während des Versuchs vorgelegten Bromvorlage wurden 11 g Äthylen-bromid, Sdp. 128–135°, 0.8 g etwas höhersiedende Bromide erhalten und 0.2 g Butadien-tetrabromid. Aus den bei  $-80^\circ$  kondensierten Anteilen wurden durch Einleiten der flüchtigen Bestandteile in Brom 0.4 g Butadien-tetrabromid isoliert.

<sup>1)</sup> Trimethyl-äthylene Kahlbaum.

Die Fraktionierung der höhersiedenden Anteile hatte folgendes Resultat:

- bis  $80^{\circ}$ : 1.2 g ungesättigt,
- 80— $95^{\circ}$ : 3.5 » schwach ungesättigt, Benzol als Dinitrobenzol identifiziert,
- 95— $150^{\circ}$ : 5.5 » flüssig, ganz schwach ungesättigt,
- 150— $200^{\circ}$ : 1.7 » » » »
- 200— $250^{\circ}$ : 2.3 » erstarrt zu gelber Krystallmasse, Naphthalin,
- 250— $300^{\circ}$ : 1.2 » Krystalle,
- über  $300^{\circ}$ : 1.5 » rotbraune, schmierige Krystallmasse, darin Anthracen nachweisbar.

Die pyrogene Zersetzung verläuft also ähnlich der des Isoprens unter Teerbildung, und zwar deshalb, weil sich primär Isopren bildet, wie bei folgendem Versuch nachgewiesen wurde.

50 g Amylen wurden bei  $750$ — $770^{\circ}$  und einem Vakuum von ca. 15 mm, während  $3\frac{1}{2}$  Stunden durch den Apparat geleitet. Es kondensierte sich in der ersten und zweiten Vorlage nichts, in der dritten mit Kohlensäure-Äther gefüllten Vorlage 23.5 g, in der vierten, auf  $-180^{\circ}$  gekühlten Vorlage 14 g. Durch Abdestillieren der bei Zimmertemperatur flüchtigen Anteile in eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wurden 6.3 g flüssige Bromide erhalten, die von  $130$ — $160^{\circ}$  destillierten, also aus einem Gemisch von Äthylen- und Propylen-bromid bestehen. Ferner wurden 1.1 g Butadien-tetrabromid gewonnen.

Die nicht flüchtigen Anteile wurden fraktioniert destilliert. 31 g siedeten bis  $45^{\circ}$  über, hauptsächlich zwischen  $33$ — $38^{\circ}$ ; 1.5 g war höher siedend; Teer war nicht entstanden. Die Hauptfraktion bestand aus einem Gemisch von Amylen und Isopren. Der Isopren-Gehalt wurde durch Überführen der Kohlenwasserstoffe in Dibromide nachgewiesen; aus 10 g Substanz wurde nach Zugabe von 2 Atomen Brom in Schwefelkohlenstofflösung nach zweimaliger Fraktionierung 18.8 g eines Bromids vom Sdp.  $58$ — $65^{\circ}$  erhalten (Amylenbromid) und 9 g eines zwischen  $90$ — $100^{\circ}$  siedenden Bromids (Isoprendibromid<sup>1)</sup>).

#### Zersetzung von Amylalkohol und Butylalkohol.

Beide Alkohole wurden unter gleichen Bedingungen der pyrogenen Zersetzung unterworfen und dabei entsteht weder beim Butylalkohol, noch, wie auch Thiele<sup>2)</sup> angibt, beim Amylalkohol Teer, was gerade im Gegensatz zu dem Befund bei der Trimethyl-äthylen-Zersetzung auffallend ist. Das Butadien könnte ja auch unter Teerbildung weiter reagieren; die starke Verdünnung schützt wohl den relativ beständigen Kohlenwasserstoff vor weiterer Veränderung.

1. Angewandt 50 g Amylalkohol, Temp.  $750^{\circ}$  ohne Vakuum. Zeit  $3\frac{1}{2}$  Stunden. In der ersten Vorlage hatte sich eine größere Menge Wasser

<sup>1)</sup> Vergl. Mokiewsky, C. 1899, I 589; 1900, II 331.

<sup>2)</sup> Thiele, A. 308, 337 [1899].

abgeschieden und nur Spuren von Teer, in den gekühlten Vorlagen waren nur geringe Mengen kondensiert, ca. 3 g. Aus der Brom-Vorlage, die während des Versuchs vorgeschaltet war, wurden 43.7 g Bromide erhalten, die bei der Destillation zwischen 125—140° siedeten (42 g), also ein Gemisch von Äthylen- und Propylen-bromid darstellten. Nach Abdestillieren der ölichen Bromide im Vakuum wurde aus dem Rückstand 1.3 g Butadien-tetrabromid erhalten, ferner wurden aus dem in den gekühlten Vorlagen enthaltenen Kondensat noch weitere 1.2 g Butadien-tetrabromid gewonnen. Es war also hier hauptsächlich ein Zerfall in Äthylen und Propylen eingetreten, in geringem Maßstabe in Butadien; Isopren konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

2. 70 g Butylalkohol wurden bei 750° unter Atmosphärendruck während 4 Stunden zersetzt. In der ersten Vorlage hatte sich nur Wasser, aber kein Teer abgeschieden, in den gekühlten Vorlagen nur geringe Mengen, im ganzen 5 g kondensiert. Aus der Brom-Vorlage wurden wieder hauptsächlich flüssige Bromide gewonnen, von denen 47.5 g bei 130—138° destillierten. Aus dem Rückstand wurden 1.2 g Butadien-tetrabromid erhalten. Das Kondensat lieferte ferner noch 0.8 g Butadien-tetrabromid.

---

### 319. Jean Piccard: Über Autoxydation von Chromo-Salzen.

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. Juli 1913.)

Bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf oxydable Elemente oder Verbindungen (»Autoxydatoren«) läßt sich häufig die Bildung eines höheren unbeständigen Oxydes nachweisen. In einigen Fällen wurde ein solches »Primäroxyd« isoliert. In den meisten Fällen aber wird ein Teil der noch unveränderten Substanz durch dieses Primäroxyd oxydiert, so daß aus beiden Körpern ein beständiges Oxyd mittlerer Stufe entsteht. Diese sekundäre Reaktion kann man durch Zugabe einer andren reduzierenden Substanz (»Acceptor«) verhindern, bezw. durch eine andre Reaktion ersetzen. Das Primäroxyd wirkt unter geeigneten Bedingungen vorzugsweise auf den zugesetzten Acceptor ein. Wird als Acceptor ein Körper verwendet, der selber durch freien Sauerstoff nicht oder nur in unbedeutendem Maße oxydiert wird, so kann man nach W. Manchot und O. Wilhelms<sup>1)</sup> durch Bestimmung der verbrauchten Sauerstoffmenge berechnen, in welches Oxyd der Autoxydator primär übergegangen ist.

---

<sup>1)</sup> A. 325, 125 [1902].