

**213. S. W. Lebedew und G. G. Kobliansky: Untersuchungen auf dem Gebiete der Polymerisation, XIII. Mitteil.: Über die Depolymerisation polymerer Formen des Isobutylen.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Militär-medizin. Akademie zu Leningrad.]  
(Eingegangen am 15. April 1930.)

**Theoretischer Teil.**

In unserer voraufgegangenen Veröffentlichung<sup>1)</sup> schilderten wir die Polymerisation des Isobutylen unter dem Einfluß eines aktivierten Silicates, des Floridins, und erwähnten auch das Verhalten der entstandenen polymeren Formen gegenüber diesem Agens. Dabei wurde hervorgehoben, daß sich nur die mono- und die dimere Form in Gegenwart des Silicates energisch polymerisieren. Triisobutylen, das sich 4 Monate über Floridin in einer zugeschmolzenen Röhre befunden hatte, wies bei der Destillation keine Siedepunkts-Änderung auf und hinterließ nur einen verschwindend kleinen Rückstand: die trimere Form polymerisiert sich also praktisch unter genannten Versuchs-Bedingungen nicht. Das Nämliche läßt sich auch bezüglich der tetra- und der pentameren Form behaupten. Durch einen direkten Versuch stellten wir jedoch fest, daß im Gemisch mit der leicht polymerisierbaren dimeren Form das Trimere zur Bildung des Pentameren befähigt wird.

Dieses interessante Beispiel chemischer Induktion erklären wir auf folgende Weise: Die Aktivität der durch Floridin erregten Triisobutylen-Moleküle ist für eine Verbindung derselben mit ihresgleichen nicht ausreichend. Sie erweist sich jedoch als genügend für das Zustandekommen von Verbindungen mit dem weit energischeren (und heftiger erregten) Diisobutylen.

Es ist möglich, daß in ähnlicher Weise die schweren, durch Floridin nicht zur Genüge aktivierbaren Moleküle der tetra-, penta-, hexa- und höher polymeren Formen zur Bildung von Verbindungen angeregt werden; in Gegenwart des Floridins besitzen sie die Fähigkeit, Verbindungen mit dem dimeren, oder dem noch reaktionsfähigeren monomeren Isobutylen einzugehen.

Die vorstehend gezogenen Schlüsse berechtigen zur Annahme, daß für die Bildung höher polymerer Formen die Mitwirkung der mono- und dimeren Form unumgänglich nötig ist. So bildet sich z. B. das Pentamere durch Verbindung der di- und trimeren Form; es könnte jedoch auch auf Kosten der tetra- und monomeren Form entstehen. Die hexamere Form bildet sich augenscheinlich nicht auf Kosten zweier Moleküle des Trimeren, sondern aus je 1 Mol. des Di- und des Tetrameren oder des Mono- und des Pentameren usw.

Für die Entscheidung der Frage, auf welche Weise die Bildung irgend eines Polymeren zustande kommt, können wir aus dem entgegengesetzt geleiteten Prozeß — der Depolymerisation — Aufschluß gewinnen. Es ist zu erwarten, daß eine gegebene polymere Form ganz oder zum Teil in diejenigen Formen von geringerem Molekulargewicht zerfallen wird, deren Verbindung sie ihre Entstehung verdankt. Dies folgt logisch daraus, daß Polymerisation und Depolymerisation in Gegenwart des Floridins die beiden

<sup>1)</sup> B. 63, 103 [1930].

Teilprozesse eines und desselben reversiblen Vorganges darstellen. Dies wird durch den von uns umkehrbar geleiteten Bildungsprozeß der tetra- und pentameren Formen experimentell bestätigt.

In der früheren Veröffentlichung haben wir bereits die Synthese des Pentameren aus dem Di- und Trimeren geschildert; wir lassen nunmehr die Beschreibung einer von uns durchgeföhrten Dissoziation des Pentameren in das Di- und das Trimere folgen. Es ist somit die Umkehrbarkeit des Prozesses:



experimentell nachgewiesen.

Auf ähnliche Weise wurde die Umkehrbarkeit der Bildung des Tetrameren durch Polymerisation zweier Moleküle des Dimeren nachgewiesen:



In den Dissoziationsprodukten des Tetrameren konnten keine merklichen Mengen des Trimeren aufgefunden werden. Aus diesem Grunde glauben wir annehmen zu dürfen, daß das im Rohpolymeren enthaltene Tetramere zum größten Teil durch Verdoppelung des Dimeren, nicht aber durch eine Verbindung des Tri- mit dem Monomeren, entstanden ist.

Des weiteren ist von uns die Dissoziation des Trimeren in die di- und monomere Form:



und schließlich die Dissoziation der beständigsten Polymerisations-Form des Isobutylen — des Dimeren — in zwei Moleküle Isobutylen:



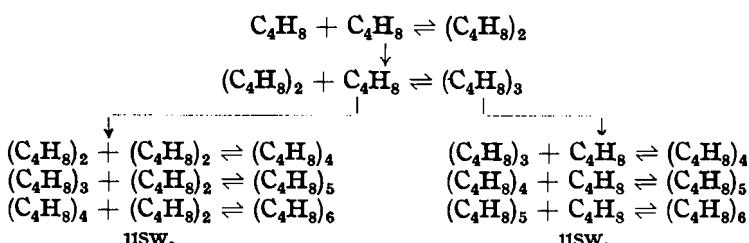
nachgewiesen worden.

Unsere Versuche über die Dissoziation und Synthese polymerer Formen lassen auf die Beteiligung des Dimeren an ihrer Bildung schließen.

Sämtliche, im vorhergehenden geschilderten Dissoziationsprozesse polymerer Formen des Isobutylen sind stets vom Auftreten gewisser Mengen monomeren Isobutylen begleitet. Was die di- und trimere Form anbelangt, es ist das Auftreten des Monomeren durchaus normal. In den Dissoziationsprodukten des Tetra- und Pentameren läßt sich seine Gegenwart durch eine progressive Dissoziation unter den gegebenen Versuchs-Bedingungen der im ersten Stadium des Vorganges entstehenden di- oder trimeren Form erklären. Das monomere Isobutylén könnte jedoch eventuell auch als primäres Dissoziationsprodukt, etwa beim Zerfall des Pentameren in die tetra- und monomere Form, auftreten.

Trotzdem wir für die primäre Bildung des monomeren Isobutylen infolge der damit verknüpften Schwierigkeiten keinen direkten experimentellen Beweis erbringen können, läßt sich in diesem Umstand doch kein Grund erblicken, die Möglichkeit eines solchen Vorganges in Abrede zu stellen. Es liegt ebenso kein Zwang vor, die Möglichkeit eines Prozesses zu bestreiten, bei dem die Moleküle der schon gebildeten Polymeren von den energischen und beweglichen Molekülen des Monomeren mitgerissen und in höhere Formen übergeführt werden. Es wären dies Teilprozesse eines und desselben reversiblen Vorganges.

Das zurzeit vorhandene Versuchsmaterial gestattet also, folgendes Bildungsschema niederer polymerer Formen des Isobutylens zu entwerfen:



Wir haben hier zwei parallel verlaufende Reaktionsreihen vor uns. Die auf dem einen oder anderen Wege gebildeten Formen mit gleichem Molekulargewicht können sich als identisch, aber auch als isomer erweisen. Im letzteren Fall resultieren für ein und dieselbe Polymerisationsstufe je zwei Formen.

Das vorstehend dargelegte Material bezieht sich auf die niederen polymeren Formen. Die Depolymerisation des Hexa- und Heptameren konnte in Ermangelung eines genügenden Quantums an Material nicht untersucht werden.

Der Depolymerisation wurde dasjenige Gemisch hochmolekularer Formen unterworfen, welches nach dem Abdestillieren sämtlicher niederen Formen inkl. des Heptameren aus dem polymerisierten Isobutyle zurückbleibt. Dieses Gemisch weist ein durchschnittliches Molekulargewicht von 840 auf. Seine Depolymerisation führt zu einem überraschenden Resultat: Wie aus Tabelle 5 (S. 1439) ersichtlich, ist unter den Dissoziationsprodukten dieses Restes das Triisobutyle in äußerst großen Mengen vertreten: Die Bestimmung ergab einen Gehalt von über 30 %. Da nun zweifellos zum Teil während der Reaktion ein teilweiser Zerfall des Triisobutyle in die mono- und dimere Form stattfindet, muß die tatsächliche Menge des bei der Dissoziation hochmolekularer Formen entstehenden Triisobutyle sogar noch größer sein. Dieser Umstand veranlaßt uns, dem Triisobutyle eine, wenn auch nicht überwiegende, so doch äußerst wichtige Rolle beim Aufbau hochmolekularer Formen einzuräumen.

Das Überraschende liegt hier in der experimentell mehrfach nachgewiesenen Passivität des Triisobutyle dem Floridin gegenüber. Um die Reaktion einzuleiten, ist die Mithilfe wirkungsfähiger Moleküle, wie etwa des Mono- und des Dimeren, offenbar unumgänglich nötig. Ihre Verbindung mit dem Trimeren muß zur Bildung des Tetra- und des Pentaisobutyle führen. Das Entstehen hochmolekularer Formen bleibt jedoch vor der Hand noch unenträtselt. Hier drängt sich eine Reihe von Mutmaßungen auf, die wir bemüht sein wollen, einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Depolymerisations-Bedingungen.

Die unter Ausschluß von Katalysatoren mit großen Schwierigkeiten verknüpfte Depolymerisation polymerer Formen des Isobutyle verläuft in Gegenwart von Floridin äußerst leicht. Sie wurde auf zweierlei Weise bewerkstelligt.

### I. Verfahren: Destillation in Gegenwart von Floridin.

Bringen wir Triisobutylen oder irgendeine andere, höher polymere Form des Isobutylen in einen Destillierkolben, fügen ein gewisses Quantum Floridin hinzu und erwärmen, so beginnen bei ungefähr  $130^{\circ}$  (das Thermometer in der Flüssigkeit) die Depolymerisationsprodukte — Isobutylen und Diisobutylen — sich abzuscheiden. Bei etwa  $160^{\circ}$  siedet die Flüssigkeit heftig, während Diisobutylen in großen Mengen abdestilliert. Eine derartige Versuchsanordnung ist insofern ungünstig, als das Ausgangsmaterial (wie auch gewisse Depolymerisationsprodukte) bei erhöhter Temperatur in andauernder Berührung mit dem Floridin bleiben. Dies hat das Auftreten gewisser Mengen hochmolekularer, nicht depolymerisationsfähiger Formen zur Folge.

Solche Produkte entstehen infolge tief eingreifender Veränderungen, deren Ursache in der Wirkung des Floridins liegt, das große Neigung zeigt, bei erhöhter Temperatur isomere Umwandlungen hervorzurufen. Ein analoges Verhalten dem Floridin gegenüber ist von Lebedew und Wolshinsky<sup>2)</sup> bei der Depolymerisation des Diamylens beobachtet worden. Über die Depolymerisationsversuche mit Triisobutylen, Tetraisobutylen und einem Gemisch höherer Formen unter den genannten Bedingungen wird im folgenden berichtet.

### II. Verfahren: Durchleiten durch ein mit erhitztem Floridin gefülltes Rohr.

Beim Durchleiten durch ein mit einer kurzen Schicht auf  $175-200^{\circ}$  erhitzten Floridins beschickte Rohr vollzieht sich die Depolymerisation der polymeren Formen mehr oder weniger glatt. So verläuft z. B. beim Triisobutylen bei  $200^{\circ}$  dieser Vorgang praktisch vollständig, ohne daß hierbei höhere Formen auftreten. Merkmale einer pyrogenen Zersetzung sind fast nicht vorhanden; stärkeres Erhitzen des Floridins (auf  $260^{\circ}$ ) hat aber bereits eine pyogene Zersetzung zur Folge.

Ein Versuch, den wir mit Diisobutylen vom Sdp.  $102-103^{\circ}$  bei der letztgenannten Temperatur anstellten, führte zu folgendem Ergebnis: Das Floridin färbte sich dunkel; aufgesammelt wurden 70 % einer Flüssigkeit, deren Siedepunkt zwischen  $100-110^{\circ}$  lag. In den Gasen, die bei der Depolymerisation entwichen, war außer Isobutylen noch ein Grenzkohlenwasserstoff enthalten. Es sind dies Merkmale einer stattgefundenen pyrogenen Zersetzung.

Die Analyse des Gases ergab:

|                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| Ungesättigte Kohlenwasserstoffe ..... | 91.5 % |
| Grenzkohlenwasserstoffe .....         | 8.5 %  |

Die angeführten Versuche veranlaßten uns, die Temperatur von  $200^{\circ}$  zu wählen. Bei dieser Temperatur verläuft die Depolymerisation glatt, während der entgegengesetzte Polymerisationsprozeß eine nur geringe Geschwindigkeit und die Zersetzung keinen nennenswerten Betrag erreicht.

Die apparative Vorrichtung bestand aus einem Glasrohr mit einem Durchmesser von 0.8 cm, das an dem einen Ende mit einem Tropftrichter und an dem anderen mit einem Kühler, Vorlage und Gasometer in Verbindung stand. In dem Rohr befand sich

<sup>2)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **60**, 441 [1928].

eine 15 cm lange Schicht aktivierte Floridins. Das Erhitzen geschah im elektrischen Ofen bis auf 200—205°. Die polymeren Versuchsstoffe durchstrichen das Rohr mit einer Geschwindigkeit von 10 Tropfen pro Minute.

Das Durchleiten unter Anwendung eines mit erhitztem Floridin beschickten Rohres gewährt beträchtliche Vorteile, von welchen hier nur die eminente Bedeutung für die Beurteilung des inneren Vorganges beim Polymerisations-Depolymerisations-Prozeß erwähnt sei. Vor allem kann beim Durchleiten durch ein Rohr die Berührungsduer der polymeren Form und ihrer Dissoziationsprodukte mit dem Floridin beliebig klein gewählt werden. Je kürzer diese Berührungsduer, desto günstiger die Aussichten, die Dissoziationsprodukte in ihrer ursprünglichen unveränderten Gestalt zu gewinnen.

In den Tabellen 5 und 6 finden sich die Ergebnisse angeführt, welche bei der Depolymerisation hochmolekularer Formen nach dem einen wie auch nach dem anderen Verfahren erhalten worden sind. Aus diesen Tabellen läßt sich ersehen, wie sehr diese Ergebnisse voneinander abweichen.

Tabelle 5, welche die Ergebnisse nach dem Durchleitungs-Verfahren enthält, läßt mit besonderer Deutlichkeit die hervorragende, ja überwiegende Bedeutung des Triisobutylen für den Aufbau hochmolekularer polymerer Formen erkennen. Aus Tabelle 6 ist seine Rolle nicht ersichtlich, da der sekundäre Zerfall in Mono- und Diisobutylen sie nicht zum Ausdruck kommen läßt.

Die Depolymerisation sämtlicher polymeren Formen ist von einer Bildung des Dimeren und Entweichen gasförmiger Kohlenwasserstoffe begleitet. Letztere enthalten fast ausschließlich ungesättigte Verbindungen, die von konz. Schwefelsäure absorbiert werden. Beim Durchleiten durch eine Floridin-Schicht in der Kälte unter den von Lebedew und Philonenko<sup>3)</sup> beschriebenen Versuchs-Bedingungen polymerisiert sich dieses Gas praktisch vollständig, es ist mithin Isobutylen.

#### Depolymerisation des Diisobutylen beim Durchleiten durch ein Rohr mit Floridin bei 200°.

Der Versuch wurde mit 3 Portionen, insgesamt 37 g, Diisobutylen vom Sdp. 101—102° angestellt.

Tabelle 1.

|  |                 |
|--|-----------------|
| Fraktion vom Sdp. zwischen 101—110° (Dimeres) .....        | 29.2 g = 78.5 % |
| "      "      "      "      60—80° (18 mm, Trimeres) ..... | 1.3 g = 4.0 %   |
| Gas .....  | 3.0 g = 8.0 %   |
| Verluste .....   | 3.5 g = 9.5 %   |
|  | 37.0 g = 100 %  |

Das entwickelte Gas ist Isobutylen. Es wird vom Floridin in der Kälte polymerisiert. Sonstige Kohlenwasserstoffe sind im Gase nicht aufgefunden worden. Die Fraktion 101—110° ist Diisobutylen; bei nochmaliger Destillation zerfällt sie in zwei ungefähr gleiche Teile von den Siedepunkten 101—104° und 104—108°.

Der weite Siedepunkts-Bereich des durch Floridin hindurchgeleiteten Diisobutylen weist entweder auf das Auftreten einer neuen (dritten) Form oder eine Veränderung im Quantitäts-Verhältnis derjenigen beiden Isomeren

<sup>3)</sup> B. 58, 163 [1925].

hin, welche im Ausgangsprodukt enthalten waren. Wir sind mit der Aufklärung der Beschaffenheit dieses Dimeren beschäftigt. Von allen polymeren Formen des Isobutylen ist das Dimere am wenigsten der Depolymerisation zugänglich.

### Depolymerisation des Triisobutylen beim Durchleiten durch ein Rohr mit Floridin bei 200°.

Der Versuch wurde mit zwei Portionen, insgesamt 46.7 g, Triisobutylen vom Sdp. 173—175° (nicht korr.) ausgeführt.

Tabelle 2.

|  |                  |
|--|------------------|
| Fraktion vom Sdp. 101—110° (Dimeres) ..... | 17.5 g = 37.0 %  |
| Wiedergewonnenes Trimeres .....            | 18.7 g = 40.0 %  |
| Fraktion 80—122° bei 20 mm.....            | 1.5 g = 3.0 %    |
| Gas .....                                  | 4.5 g = 10.0 %   |
| Verluste .....                             | 4.5 g = 10.0 %   |
|  | 46.7 g = 100.0 % |

Das gesammelte Gas polymerisiert sich beim Durchleiten durch Floridin in der Kälte: es ist Isobutyleng und enthält keinerlei andere Kohlenwasserstoffe.

Mehrmaliges Durchleiten des beim Versuch wieder zurückgewonnenen Triisobutylen hat praktisch seinen vollständigen Zerfall in die mono- und dimere Form zur Folge. Da das rohe polymerisierte Isobutyleng der Hauptmasse nach aus Triisobutyleng besteht, kann der vorstehend beschriebene Vorgang seiner Depolymerisierung für die Gewinnung des Diisobutylens auf präparativem Wege empfohlen werden.

### Depolymerisation des Triisobutylen bei der Destillation in Gegenwart von Floridin.

Ganz andere Verhältnisse ergeben sich beim Erhitzen des Triisobutylen in einem Ballon in Gegenwart einer kleinen Menge Floridin. Es wurde ein doppelhälftiger Kolben verwendet. Die eine, mit einem Dephlegmator versehene Öffnung diente zum Abdestillieren der Depolymerisationsprodukte; durch die andere wurde ein Thermometer eingeführt, das in das Triisobutyleng hineinragte. Das bei der Reaktion entweichende Gas sammelte sich in einem Gasometer an. Zum Erhitzen diente ein Bad mit Woodscher Legierung.

Die Anfangs-Temperatur der Depolymerisation wurde auf folgende Weise bestimmt: Die Beobachtungen wurden bei 100° begonnen. Alle 5° wurde die Temperatur 15—20 Min. konstant gehalten. Das Einsetzen der Depolymerisation wurde bei 130—135° festgestellt (Thermometer in der Flüssigkeit). In diesem Temperatur-Intervall beginnen von der Oberfläche des Floridins sich Gasbläschen loszulösen. Beim Temperatur-Anstieg wird die Gasentwicklung stärker. Bei 170—175° destilliert aus der Flüssigkeit energisch das durch Depolymerisation gebildete Diisobutyleng ab, dessen Siedetemperatur (101—102°) das Thermometer im Dephlegmator anzeigt. Nachdem ungefähr die Hälfte des Kohlenwasserstoffs abdestilliert ist, lässt die Reaktion nach, um schließlich ganz aufzuhören. Das Hinzufügen von frischem Floridin übt keinen Einfluss aus. Die zurückbleibende Flüssigkeit depolymerisiert sich nicht.

Für die Reaktion wurden 45 g Triisobutyleen verbraucht. Erhalten:

|                     |      |
|---------------------|------|
| Diisobutyleen ..... | 22 g |
| Isobutyleen .....   | 7 g  |

Der nicht depolymerisierte Rest wurde dem Floridin mit Äther entzogen. Bei der Destillation geht mehr als die Hälfte im Siedepunkts-Bereich des Triisobutyleens über. Der Rest siedet höher, und zwar in weiten Grenzen; offenbar hat seine Anhäufung das Aufhören der Depolymerisation zur Folge.

Depolymerisation des Tetraisobutyleens beim Durchleiten durch ein mit Floridin beschicktes Rohr bei 200°.

Für den Versuch wurden 16 g Tetraisobutyleen vom Sdp.<sub>18</sub> 121—123° verwendet.

Tabelle 3.

|                                   |                |
|-----------------------------------|----------------|
| Fraktion 101—110° (Dimeres) ..... | 8.5 g = 53 %   |
| Zurückgewonnenes Tetramer .....   | 3.4 g = 21 %   |
| Gas .....                         | 1.8 g = 11 %   |
| Verluste .....                    | 2.3 g = 15 %   |
|                                   | 16.0 g = 100 % |

Eine Fraktion, die dem Trimeren entspräche, konnte nicht aufgefunden werden. Das gesammelte Gas polymerisierte sich beim Durchleiten durch Floridin in der Kälte. Es ist Isobutyleen. Sonstige Kohlenwasserstoffe wurden darin nicht aufgefunden.

Depolymerisation des Tetraisobutyleens bei der Destillation in Gegenwart von Floridin.

Mit großer Leichtigkeit vollzieht sich die Depolymerisation des Tetraisobutyleens, wenn es in einem Kolben mit Dephlegmator in der bei der Besprechung des Triisobutyleens beschriebenen Weise erwärmt wird. Der Beginn der Depolymerisation setzt bei derselben Temperatur ein wie beim Triisobutyleen (130—135°, Thermometer in der Flüssigkeit). Bei weiterem Temperatur-Anstieg wird die Bläschenbildung im Floridin stärker. Bei 135—140° beginnt die Flüssigkeit zu sieden, und bei 160° destilliert das Diisobutyleen gleichmäßig ab. Die Reaktion verläuft leichter als beim Triisobutyleen.

Erhalten bei Verwendung von 10 g des Tetrameren:

|                     |                |
|---------------------|----------------|
| Diisobutyleen ..... | 7 g = 70 %     |
| Isobutyleen .....   | 0.75 g = 7.5 % |

Depolymerisation des Pentaisobutyleens beim Durchleiten durch ein mit Floridin beschicktes Rohr bei 200°.

Für den Versuch wurden zwei Portionen, insgesamt 27 g, Pentaisobutyleen vom Sdp.<sub>18</sub> 158—160° verbraucht.

Tabelle 4.

|                                       |               |
|---------------------------------------|---------------|
| Fraktion 101—110° (dimere Form) ..... | 11.6 g = 43 % |
| „ 120—177° (trimere Form) .....       | 9.0 g = 33 %  |
| Pentamer .....                        | 0 g = 0 %     |
| Gas .....                             | 2.4 g = 9 %   |
| Verluste .....                        | 4 g = 15 %    |
|                                       | 27 g = 100 %  |

An unzersetztem Pentaisobutylen blieb nichts übrig. Das aufgesammelte Gas besteht aus Isobutylen, das sich in der Kälte durch Floridin polymerisieren lässt. Sonstige Kohlenwasserstoffe waren in den Gasen nicht vorhanden.

Die Fraktion 110—180° unterzogen wir einer nochmaligen Destillation; hierbei ging sie der Hauptmenge nach bei 179—181° (Quecksilber-Faden im Dampf) über, d. h. bei dem Sdp. des Triisobutylens.

Bestimmung des spezif. Gewichts: Gewicht des Wassers bei 0° 1.0067 g; Gewicht der Substanz bei 0° 0.7863 g;  $d^0 = 0.7810$ .

Das bei der Depolymerisation des Pentaisobutylens gewonnene Triisobutylen siedet etwas höher als das durch Polymerisation des Isobutylens mittels Floridins in der Kälte erhaltene; es schließt sich in seinen Eigenschaften dem Triisobutylen an, das durch Polymerisation des Isobutylens mittels Schwefelsäure nach Butleroff gewonnen wurde.

#### Depolymerisation eines Gemisches höher polymerer Isobutylene bei 200°.

Die Depolymerisation der hexa- und heptameren Formen wurde wegen Mangels an Versuchsmaterial nicht durchgeführt; ein Gemisch noch höherer Formen, vom Oktameren an, stand uns in Gestalt eines bei 3 mm über 230° siedenden Restes zur Verfügung. Dieses Gemisch vom durchschnittlichen Molekulargewicht 840 unterwarfen wir der Depolymerisation.

#### Depolymerisation beim Durchleiten durch ein Rohr mit Floridin.

Für den Versuch wurden 24.5 g verwendet. Die Versuchs-Bedingungen entsprachen im allgemeinen den oben beschriebenen; wegen ihrer äußerst zähnen Konsistenz wurde jedoch die Masse vorgewärmt, um das Ausfließen aus dem mit dem Reaktionsrohr in Verbindung stehenden Tropftrichter zu erleichtern.

Die Dissoziation verläuft glatt und quantitativ. Wir erhielten 2.2 g gasförmigen Isobutylens und 21.3 g eines flüssigen Destillates. Letzteres wurde durch Destillation in das Di- und Trimere, sowie einen winzigen Rest getrennt.

Tabelle 5.

|                         |          |        |
|-------------------------|----------|--------|
| Gas (Isobutylen) .....  | 2.2 g =  | 9 %    |
| Fraktion 100—110° ..... | 6.2 g =  | 25.2 % |
| „ 110—120° .....        | 2.8 g =  | 11.4 % |
| „ 120—170° .....        | 1.8 g =  | 7.3 %  |
| „ 170—200° .....        | 4.7 g =  | 19.2 % |
| Rest.....               | 2.7 g =  | 11.2 % |
| Verluste .....          | 4.1 g =  | 16.7 % |
|                         | 24.5 g = | 100 %  |

Die erste Fraktion bestand aus Diisobutylens. Das aus den letzten Fraktionen gewonnene Triisobutylens siedete in weiten Temperaturgrenzen zwischen 178—190° (Quecksilber-Faden im Dampf) und war offenbar ein Gemisch isomerer Triisobutylene.

Spezif. Gew. des Triisobutylens vom Sdp. 178—190°: Gewicht der Substanz bei 20° 0.7728 g; Gewicht des Wassers bei 4° 1.0064 g;  $d_4^{20} = 0.7678$ .

Dieser Wert für das spezif. Gew. liegt gerade zwischen den spezif. Gewichten der beiden durch Polymerisation nach Butleroff gewonnenen Triisobutylene, die wir in unserer voraufgegangenen Veröffentlichung beschrieben haben<sup>4)</sup>: Für das Triisobutylen vom Sdp. 195–197° (korr.) ist  $d_4^{20} = 0.7763$ , während das Triisobutylen vom Sdp. 179–181° (korr.)  $d_4^{20} = 0.7590$  aufweist.

### Depolymerisation durch Destillation in Gegenwart von Floridin.

Die Versuchs-Bedingungen waren dieselben wie beim Triisobutylen. Für den Versuch wurden 32.5 g der bei 3 mm über 230° siedenden polymeren Formen in Arbeit genommen. Die Menge des Floridins betrug 4 g. Die ersten Anzeichen einer Dissoziation wurden bei 140° konstatiert (Quecksilber-Kugel in der Flüssigkeit). Bei 170–180° destillierten die Depolymerisationsprodukte über. Die Reaktionsgeschwindigkeit sank allmählich. Nach 40 Min. wurden 4.0 g frischen Floridins hinzugefügt. Sodann wurde noch 2 Stdn. erwärmt, bis die Reaktion praktisch zu Ende war. Das Destillat wurde fraktioniert. Wir erhielten ein großes Quantum Diisobutylen und nur wenig von der trimeren Form und den höheren Fraktionen (s. Tabelle 6).

Tabelle 6.

|                                  |                 |
|----------------------------------|-----------------|
| Fraktion 98–130° (Dimeres) ..... | 16 g = 49 %     |
| „ 130–220° (Trimeres) .....      | 1.5 g = 4.5 %   |
| Höhere Fraktion .....            | 1.5 g = 4.5 %   |
| Gas (Isobutlen) .....            | 2.0 g = 6.0 %   |
| Rest im Floridin .....           | 11.5 g = 36.0 % |
|                                  | 32.5 g = 100 %  |

Vergleichen wir die Ergebnisse der Depolymerisation von Gemischen höherer Polymeren nach dem einen und dem anderen Verfahren, so macht sich das fast völlige Fehlen des Triisobutylens in Tabelle 6 im Vergleich zu Tabelle 5 bemerkbar, die ihm eine sehr wesentliche Rolle zuweist. Der Vergleich dieser beiden Versuche berechtigt mit voller Klarheit zu folgenden Schlüssen: 1. Dem Durchströmungs-Verfahren mittels eines Rohres mit erhitztem Floridin müssen ausgesprochene Vorteile zuerkannt werden; bei der Ausübung dieses Verfahrens werden die Dissoziationsprodukte der Wirkungssphäre des Floridins und der hohen Temperatur schnell entrückt (durch die rasche Abkühlung fixiert); wir erhalten infolgedessen ein viel getreueres Bild der hier verlaufenden Prozesse. 2. Das Destillier-Verfahren in Gegenwart von Floridin führt zum fast völligen Verschwinden sämtlicher intermediären Formen, mit Ausnahme des Dimeren, das als beständige Form erscheint; außerdem treten in diesem Fall noch andere, sehr widerstandsfähige und nicht dissoziierbare, höher polymere Formen auf. Daraus ist ersichtlich, daß für die Aufklärung des inneren Mechanismus dieser Prozesse nur nach dem ersten Verfahren brauchbare Resultate erhalten werden können.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse enthalten, welche nach dem Durchströmungs-Verfahren mittels eines Rohres mit Floridin bei 200° erhalten wurden.

<sup>4)</sup> B. 63, 105 [1930].

Tabelle 7.

| Bezeichnung der polymeren Form, die der Depolymerisation unterzogen wurde | Unzersetzt gebliebener Rest in % | Menge des gebildeten Monomeren in % | Menge des gebildeten Dimeren in % (Sdp. 101—110°) | Menge des gebildeten Trimeren in % (Sdp. 110—180°) | Menge der gebildeten höheren Formen in % | Verluste |
|---|----------------------------------|-------------------------------------|---|--|--|----------|
| Di-isobutylen .....   | 78.5                             | 8                                   | —   | 4  | —  | 9.5      |
| Tri- .....  | 40                               | 10                                  | 37  | —  | 3  | 10       |
| Tetra- .....  | 21                               | 11                                  | 53  | —  | —  | 15       |
| Penta- .....  | 0                                | 9                                   | 43  | 35   | —  | 15       |
| Poly- .....   | 0                                | 9                                   | 25.2  | 37.9   | 2.7                                      | 16.7     |

Die Tabelle läßt im Diisobutylen die beständige Form erkennen: unter den Versuchs-Bedingungen ist die unzersetzt gebliebene Menge desselben = 78.5 %. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Beständigkeit allmählich immer rascher ab: das Pentaisobutylen zerfällt bereits völlig. Bei der Depolymerisation des Diisobutylen entstand ein gewisses Quantum des Trimeren, bei der Depolymerisation des Trimeren eine gewisse Menge des Tetrameren. Diese höheren Formen haben sich offenbar in den kälteren Teilen des Rohres auf Kosten der Dissoziationsprodukte — des Mono- und Dimeren — gebildet.

#### Zusammenfassung.

1. Die Polymerisation des Isobutylen in Gegenwart von Floridin ist ein reversibler Prozeß.
2. Beim Überleiten über erhitztes Floridin depolymerisieren sich die höheren polymeren Formen unter Bildung des Mono- und Dimeren.
3. Bei andauernder Berührung der polymeren Formen mit Floridin bei erhöhter Temperatur entstehen beständige Formen von hohem Molekulargewicht.
4. Das Diisobutylen ist die beständige polymere Form. Mit steigendem Molekulargewicht geht die Beständigkeit schnell zurück.
5. Die Depolymerisation einzelner polymerer Formen, sowie des rohen Polymerisations-Gemisches kann als Verfahren zur Gewinnung des Diisobutylen empfohlen werden.

#### 214. W. Manchot und H. Funk: Zur Kenntnis der Formen des Siliciums.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]  
(Eingegangen am 7. Mai 1930.)

In mehreren Arbeiten<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, daß man in Flußsäure lösliches Silicium bekommt, wenn man Lösungen von Silicium in geschmolzenen Metallen, namentlich Aluminium und Silber, schroff abkühlt und das Silicium durch Weglösen des Metalls isoliert. Das so, in stets reproduzierbarer Weise erhältliche Produkt reagiert mit Flußsäure leicht

<sup>1)</sup> B. 54, 3107 [1921]; Ztschr. anorgan. Chem. 120, 277 [1922], 122, 22 [1922], 124, 333 [1922]. Diese 4 Arbeiten sind im Text mit den römischen Ziffern I—IV im Sinne vorstehender Reihenfolge zitiert.