

erfolgt lebhafte Reaktion unter Sauerstoffentwicklung, und nach einer bestimmten Zeit, die von der verwendeten Kupfer- und Cyanidkonzentration abhängt, erscheint wieder die dunkelblaue Farbe des Tetramminkupfer-II-sulfats.

Bei den Versuchen mit Trilon A und B haben wir technische Handelsprodukte verwendet, die anscheinend gewisse Beimischungen enthalten. Wir beabsichtigen, die Versuche mit reinen Salzen der Nitritotriessigsäure und Äthylen-bis-iminodiessigsäure zu wiederholen, um quantitativ einwandfreie Ergebnisse erhalten zu können.

Hrn. Prof. Dr. J. Plotnikow danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Mitteln des Instituts.

---

## 278. H. Staudinger und H. W. Klever: Über die Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule in Karlsruhe/Baden\*.)

(Eingegangen am 20. November 1942.)

Im Jahre 1911 veröffentlichten wir über das gleiche Thema eine kurze Arbeit<sup>1)</sup>, in der wir zeigten, daß sich durch pyrogene Spaltung von Limonen bzw. Dipenten im Vak. in guter Ausbeute Isopren herstellen läßt. Diese vorläufige Mitteilung war durch eine Veröffentlichung von C. Harries und K. Gottlob<sup>2)</sup> angeregt worden, die ebenfalls, allerdings ohne Vak., die Zersetzung von Terpenen an glühenden Metalldrähten studierten und aus Limonen bzw. aus Dipenten 30—50% Isopren erhielten.

Nach unseren Versuchen erhält man bei der pyrogenen Zersetzung im Vak. ungefähr doppelt so große Ausbeuten wie unter Atmosphärendruck nach der Methode von Harries und Gottlob; dies ist verständlich, da Isopren bei hoher Temperatur leicht zersetzt wird und beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in einen Isoprenteer übergeht<sup>3)</sup>. Bei dieser Empfindlichkeit des Isoprens gegen hohe Temperatur ist es natürlich wichtig, den gebildeten Kohlenwasserstoff möglichst rasch von dem glühenden Platindrähten zu entfernen.

Unser Verfahren zur Herstellung von Isopren aus Limonen bzw. Dipenten hatte damals eine gewisse Bedeutung; denn es bot der Technik zum ersten Male die Möglichkeit, auf einfache Weise größere Mengen von Isopren herzustellen und dessen Polymerisation zu Kautschuk zu studieren. So sagt A. Holt<sup>4)</sup> in seinem bekannten Vortrag darüber folgendes:

\* ) Die nachstehenden Untersuchungen wurden im Jahre 1911 und 1912 unter Mitwirkung von J. Prodrom im Chem. Institut d. Techn. Hochschule in Karlsruhe durchgeführt; vergl. J. Prodrom, „Untersuchungen über die Autoxydation und über die Umwandlung verschiedener Terpene in Isopren“, Dissertat. Zürich 1913. Eine ausführliche Veröffentlichung unserer Versuche wurde damals zurückgestellt.

<sup>1)</sup> Vergl. H. Staudinger u. H. W. Klever, B. **44**, 2212 [1911].

<sup>2)</sup> A. **383**, 228 [1911].

<sup>3)</sup> Vergl. H. Staudinger, R. Endle u. J. Herold, B. **46**, 2466 [1913].

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. **27**, 154 [1914].

„Erst in den letzten Jahren hat uns Staudinger (und auch Gottlob) gezeigt, wie man durch elegante Abänderung der pyrogenen Spaltbedingungen und durch Arbeiten im Vak. aus reinem Dipenten, oder aus Terpentinöl nach vorgängiger Umwandlung in Dipenten, reines Isopren in einer Ausbeute bis zu 65% erhalten kann. Damit schien eine reiche Quelle erschlossen zu sein, und die Laboratorien der Technik, welche rasch größere Mengen reinen Ausgangsmaterials bedurften, nahmen diese Arbeitsweise umgehend auf. Aber man erkannte bald, daß diese Darstellung nicht die Grundlage einer etwa technisch zu verwendenden Synthese sein konnte. Denn sie beruhte auf der Verwendung eines Naturproduktes, welches nicht in überreicher Menge und nicht zu angemessenem Preise zu schaffen ist. So schön auch dieser Weg durch die neueren Arbeiten geebnet war, für eine Massenfabrikation ist er nicht gangbar.“

Da Terpentinöl viel reichlicher zur Verfügung steht als Limonen, so bemühten wir uns damals, aus Pinen Dipenten herzustellen, um dieses der pyrogenen Spaltung zu unterwerfen; Pinen selbst ergibt bei der pyrogenen Spaltung am glühenden Platindraht im Vak. nur eine geringe Ausbeute von Roh-Isopren (26%). Zuerst stellten wir fest, welche Ausbeuten an Isopren aus möglichst reinem Limonen gewonnen werden können. Es wurde deshalb reines Limonen nach den Angaben von Godlewsky und Roshanowitsch<sup>5)</sup> aus reinem Limonentetrabromid<sup>6)</sup> vom Schmp. 104° durch Behandeln mit Zinkstaub hergestellt. Dieses lieferte bei der pyrogenen Zersetzung 68% Roh-Isopren, während das im Handel erhältliche Limonen nur 60% liefert. Dipenten, das aus Pinen über Dipentendihydrochlorid durch HCl-Abspaltung<sup>8)</sup> bzw. über Terpin bzw. Terpineol durch katalytische Wasserabspaltung<sup>7)</sup> gewonnen worden war, ergibt bei der pyrogenen Zersetzung nur 30—37% Roh-Isopren. Ein so hergestelltes Dipenten besteht also nicht aus einem reinen Kohlenwasserstoff der Formel I, sondern es sind noch andere Terpenkohlenwasserstoffe beigemengt. Ebenso ist das Terpen, das durch Erhitzen von Pinen im Autoklaven auf 280° gewonnen wurde, kein Dipenten; denn man erhält bei der pyrogenen Zersetzung nur Spuren von Isopren<sup>8)</sup>. Auch Limonen wird unter gleichen Bedingungen, also durch Erhitzen im Autoklaven auf 280° in ein Terpen umgewandelt, das nur geringe Ausbeuten an Isopren liefert. Diese Versuche zeigen die Unmöglichkeit, Pinen durch Druckerhitzung in Dipenten zu verwandeln. Andere Terpenkohlenwasserstoffe, z. B. Terpinen (IV), Terpinolen, Phellandren (V), Sabinen, ergeben nur geringe Ausbeuten an Roh-Isopren. Silvestren sollte nach der Formel von Wallach (II) bei pyrogener Spaltung Isopren liefern, nicht dagegen ein Sylvestren der Formel von Baeyer (III). Aus käuflichem Sylvestren erhielten wir 18% Roh-Isopren; daraus ist zu schließen, daß es aus einem Gemisch von Terpenkohlenwasserstoffen besteht. Relativ günstige Ausbeuten an Isopren (39%) liefert noch das Myrcen (VI); der verhältnismäßig leichte Zerfall dieses Terpens ist darauf zurückzuführen, daß die einfache Kohlenstoffbindung ähnlich wie beim Kautschuk infolge der Allylgruppierung gelockert ist.

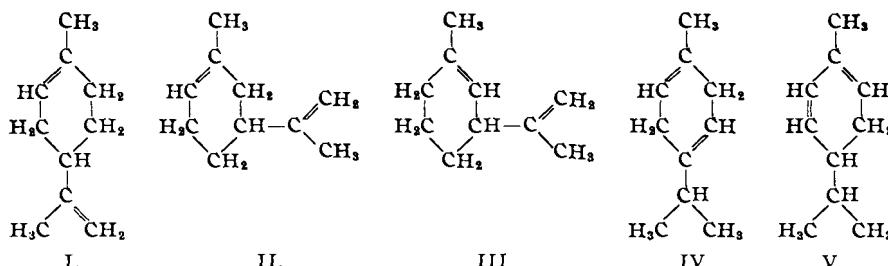
Die pyogene Spaltung von Terpenkohlenwasserstoffen kann also dazu dienen, einen Einblick in ihren Aufbau zu geben, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:

<sup>5)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. **31**, 209 [1899] (C. 1899 I, 1241). Genaue Mitteilungen dieser Angaben ver danken wir Hrn. Prof. Dr. A. Tschitschibabin.

<sup>6)</sup> O. Wallach, A. **246**, 224 [1888].

<sup>7)</sup> O. Wallach, A. **275**, 104 [1893]; **291**, 362 [1896].

<sup>8)</sup> O. Wallach, A. **227**, 282 [1885]; **239**, 11 [1887].

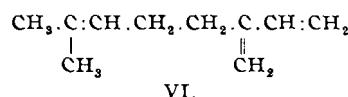


Limonen und  
Dipenten  
liefern  
Isopren.

Sylvestren  
(nach Wallach)  
sollte Isopren  
liefern.

Sylvestren  
(nach v. Baeyer)  
sollte kein  
Isopren liefern.

$\gamma$ -Terpinen  $\alpha$ -Phellandren  
liefert kein Isopren. liefert kein Isopren.



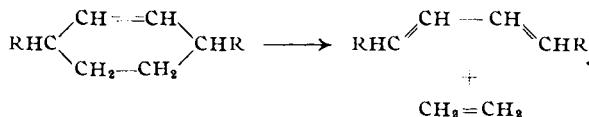
Myrcen liefert Isopren.

Die Ausbeuten an Roh-Isopren bei der pyrogenen Spaltung der verschiedenen Terpenkohlenwasserstoffe<sup>9)</sup> sind in folgender Tafel zusammengestellt:

Produkt	Roh-Destillat in %	Daraus Roh- Isopren (Sdp. 25—45°) in %	Rück- stand in %	Gasver- luste usw. in % (Diff. ber.)
<b>Unter Atmosphärendruck:</b>				
Limonen .....	—	27.0	48.0	—
<b>Im Vak. bei 20 mm:</b>				
Reines Limonen aus Limonen-tetrabromid	80.1	68.1	9.3	10.6
Käufliches Limonen .....	75.8	60.5	12.0	12.2
Dipenten aus Terpin .....	48.9	32.3	37.6	13.5
Dipenten aus Terpineol .....	46.2	29.8	43.8	10.0
Dipenten aus Dipenten-dihydrochlorid mittels Kresol-Na, -K .....	48.7	33.8	36.4	14.9
Dipenten aus Dipenten-dihydrochlorid mittels Anilin .....	50.0	37.5	35.0	15.0
Dipenten aus Pinen .....	9.5	1.0	79.5	11.0
Pinen .....	43.0	26.0	44.0	13.0
Terpinolen .....	13.0	1.1	60.0	27.0
Terpinen aus Pinen .....	15.0	7.0	65.0	20.0
Phellandren .....	17.1	1.4	50.0	33.0
Sylvestren .....	35.0	18.0	52.0	13.0
Sabinen .....	15.7	1.6	60.0	24.3
Myrcen .....	—	39.0	14.6	—

<sup>9)</sup> Die verschiedenen Terpenkohlenwasserstoffe verdankten wir dem freundlichen Entgegenkommen der Firma E. Sachse, Leipzig-Reudnitz.

Zu diesen Untersuchungen über die pyrogene Zersetzung von Terpenen wurden wir durch Beobachtungen über die Spaltung von Vierringen, z. B. dem dimeren Keten veranlaßt<sup>10</sup>). Wir nahmen damals an, daß bei Sechsringen mit einer Doppelbindung eine ganz analoge Spaltung eintreten könne, und zwar in 1,4-Stellung:



Die besonders leichte Spaltung des Limonens unter Bildung von Isopren findet weiter dadurch eine Erklärung, daß die Doppelbindung die zunächst folgende einfache Bindung verstärkt und die darauffolgende lockert. Ganz allgemein gilt, daß gesättigte Ringsysteme viel beständiger sind als ungesättigte. So läßt sich z. B. Hexahydrocymol, ebenso wie Cyclohexan, nicht unter den gleichen Bedingungen pyrogen spalten wie Limonen und Cyclohexen; die Spaltung des letzteren in Butadien und Äthylen ist in der Badischen Anilin- und Sodaefabrik durchgeführt worden<sup>11)</sup>.

Ebenso zerfällt das Dicyclopentadien<sup>12)</sup> leicht in der Hitze, während sein Hydrierungsprodukt beständig ist. Gleiche Unterschiede in der Beständigkeit findet man auch bei dem Anlagerungsprodukt von Cyclopentadien an Diphenylketen und seinem Hydrierungsprodukt. Nachdem die Überführung des Kautschuks in Hydrokautschuk gelungen war<sup>13)</sup>, fiel auf, daß der gesättigte hochpolymere Kohlenwasserstoff viel beständiger ist und erst bei viel höherer Temperatur verkrackt als der ungesättigte<sup>14)</sup>.

Dies führte 1924 zu folgender Schlußfolgerung<sup>15)</sup>:

„In allen Fällen kann die Unbeständigkeit der ungesättigten Verbindungen auf ein und dieselbe Ursache zurückgeführt werden: Es ist bekannt, daß bei Allylderivaten (vergl. die Zusammenstellung von J. v. Braun u. G. Lemke, B. 55, 3538 [1922]) Substituenten an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe besonders reaktionsfähig sind; ähnliches weiß man von den Benzylderivaten, vor allem von den Triphenylmethylderivaten, die mit den Allylderivaten in bezug auf Lage der Doppelbindung verglichen werden können. Und wie hier das Halogenatom (vergl. H. Staudinger, W. Kreis u. W. Schilt, Helv. chim. Acta 5, 746 [1922]) die Hydroxylgruppen, die Cyangruppe und andere Reste locker gebunden sind, so auch ein weiteres Kohlenstoffatom; so kann die Kohlenstoffbindung in  $\beta$ -Stellung zu einer ungesättigten Gruppe als gelockert bezeichnet werden.“

<sup>10)</sup> H. Staudinger, B. 44, 521 [1911].

<sup>11)</sup> Vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 252499 der Badischen Anilin- und Sodaefabrik vom 23. Mai 1911; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 10, 1035 [1911]. Die Darstellung des Isoprens aus Terpenkohlenwasserstoffen ist von H. Staudinger in dem Dtsch. Reichs-Pat. 257640 vom 4. September 1910 beschrieben; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 11, 812 [1913]; vergl. auch H. Staudinger, Dtsch. Reichs-Pat. 264923 vom 15. August 1911; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 11, 814 [1913]. Die beiden letzten Patente wurden ebenfalls von der Badischen Anilin- und Sodaefabrik bearbeitet.

<sup>18)</sup> H. Staudinger u. A. Rheiner, *Hely. chim. Acta* 7, 23 [1924].

<sup>13)</sup> H. Staudinger u. J. Fritschi, Helv. chim. Acta 5, 785 [1922].

<sup>14)</sup> H. Staudinger, B. 57, 1203 [1924].

<sup>16</sup>) H. Staudinger u. A. Rheiner, *Helv. chim. Acta* 7, 25 [1924].

Diese Erkenntnis war in der damaligen Zeit für die Beurteilung des Aufbaus des Kautschuks und des Polystyrols wichtig; denn bekanntlich waren damals einige Autoren der Meinung, daß diese Kohlenwasserstoffe nicht hochpolymer seien, sondern aus relativ kleinen Molekülen beständen, die durch Nebenvalenzen zu einem Kolloidteilchen verknüpft seien<sup>16)</sup>. Für eine derartige Auffassung könnte auch der leichte Zerfall dieser polymeren Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur sprechen. Da die Reduktionsprodukte, also die Hydrokautschuke, ebenso wie die Hexahydropolystyrole<sup>17)</sup>, viel beständiger als die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind, so muß die Unbeständigkeit der letzteren auf die besonders leichte Spaltung der Kohlenstoffbindungen infolge der besonderen Lagerung der Doppelbindung zurückgeführt werden<sup>18)</sup>.

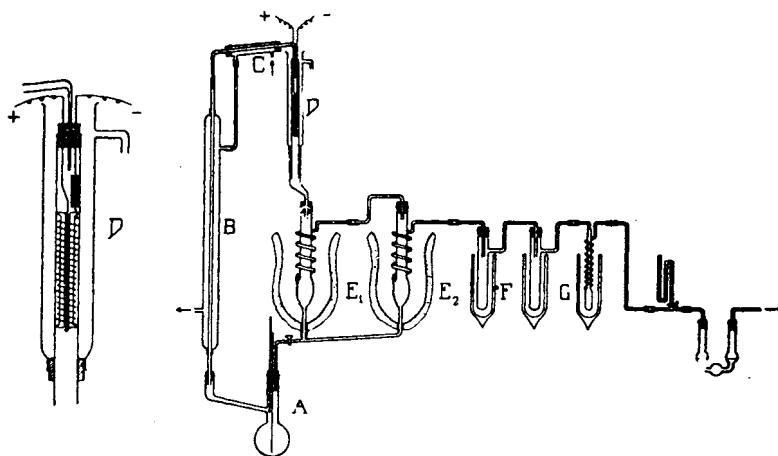
Mit diesem Gebiet hat sich vom Jahre 1932 ab weiter O. Schmidt beschäftigt<sup>19)</sup> und die oben genannten Erfahrungen als Doppelbindungsregel zusammengefaßt.

Unser Vorschlag geht dahin, daß diese Regel als Allylgruppierungsregel zu bezeichnen ist, da gerade bei einer Allylgruppierung eine Lockerung der Substituenten erfolgt<sup>20)</sup>.

Durch diese Allylgruppierungsregel ist auch das verschiedene Verhalten der Terpene bei der pyrogenen Zersetzung verständlich; denn nur solche Terpene lassen sich leicht zu Isopren spalten, die eine entsprechende Lagerung der Doppelbindung besitzen, wie aus obigen Formeln (S. 2061) hervorgeht.

### Beschreibung der Versuche.

Zu den pyrogenen Zersetzung der Terpene benutzten wir eine besondere Apparatur (Abbild.). Das Rohr D enthält eine auf ein Quarzrohr aufgewickelte Platinspirale



Abbild. Apparatur zur pyrogenen Zersetzung von Terpenkohlenwasserstoffen im Vakuum.

<sup>16)</sup> Vergl. z. B. die damalige Auffassung von R. Pummerer, B. **60**, 2148, 2152 [1927].

<sup>17)</sup> H. Staudinger, E. Geiger u. E. Huber, B. **62**, 263 [1929].

<sup>18)</sup> H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. **468**, 5 [1929]; H. Staudinger, Kautschuk **5**, 94, 126 [1929]; H. Staudinger u. A. Steinhofer, A. **517**, 35 [1935].

<sup>19)</sup> Vergl. O. Schmidt, Ztschr. physik. Chem. [A] **159**, 337 [1932] und folgende.

<sup>20)</sup> H. Staudinger u. A. Steinhofer, A. **517**, 35 [1935]; H. Staudinger, Kautschuk **17**, 101 [1941].

die durch elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird. Dasselbe kann entweder direkt auf den mit Terpenkohlenwasserstoff gefüllten Kolben A aufgesetzt werden, oder die Terpendämpfe werden durch die geheizten Rohre B und C in das Zersetzungsröhr geleitet. In den auf  $-20^\circ$  gekühlten Gefäßen E 1 und E 2 wird das nicht zersetzte Terpen zurückgehalten, das man von Zeit zu Zeit in den Kolben A zurückfließen läßt. In den Gefäßen F und G wird das gebildete Roh-Isopren bei  $-80^\circ$  kondensiert. Der Apparat steht mit einer gut wirkenden Wasserstrahlpumpe in Verbindung, so daß die Terpendämpfe auf 15—20 mm Druck verdünnt werden. In dieser Apparatur wurden die Terpenkohlenwasserstoffe 6—7-mal über die gleiche Spirale geleitet, dadurch, daß die weniger flüchtigen, in den Gefäßen E 1 und E 2 enthaltenen Kondensate in das durch ein Wasserbad erhitzte Gefäß A zurückgegeben wurden.

---

### 279. Paul Günther, Hans Leichter und Ruth Pfyl: Die Röntgenphotolyse des flüssigen und festen Jodwasserstoffs.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1942.)

Von der chemischen Wirksamkeit der Röntgenstrahlen steht mit Sicherheit fest, daß die Anzahl der Anregungsakte proportional ist der Energie der ausgelösten Sekundärelektronen<sup>1)</sup>. Unbekannt sind aber in den weitaus meisten Fällen die einzelnen Schritte, die von den Stoßakten der Elektronen zum chemischen Umsatz führen. Beim gasförmigen Jodwasserstoff muß nach Versuchen von P. Günther und H. Leichter<sup>2)</sup> zur Zersetzung eines Mols der Betrag von 93 kcal in Form von kinetischer Energie der Sekundärelektronen aus der einfallenden Röntgenstrahlung entnommen werden.

Die chemische Wirksamkeit ionisierender Strahlungen auf gasförmige Systeme wird allgemein durch das Verhältnis der Anzahl der gebildeten Moleküle des Endproduktes zur Anzahl der gleichzeitig gebildeten Ionenpaare (M/N) angegeben entsprechend dem Umstand, daß die Ionisierung als praktisches Maß für die Intensität solcher Strahlungen dient. Bei Röntgenstrahlen ist auch die ionisierende Wirkung ebenso wie die chemische Wirkung auf die Sekundärelektronen zurückzuführen<sup>3)</sup>. Die Beziehung eines chemischen Umsatzes auf die gleichzeitige Ionisierung bedeutet nun aber richtig verstanden nicht die Behauptung, daß die chemische Reaktion in jedem Fall nur von den Ionisierungsakten her ihren Ausgang nehme, denn die ionisierenden Strahlungen vermögen grundsätzlich außerdem noch angeregte Molekel oder Atome zu erzeugen<sup>4)</sup>. Voraussichtlich werden nicht selten beide Akte nebeneinander Anlaß zu chemischen Wirkungen geben. Unter diesem Gesichtspunkt sind z. B. die Versuche von S. C. Lind und R. Livingstone<sup>5)</sup> über den Zerfall und die Bildung von Bromwasserstoff unter dem Einfluß von  $\alpha$ -Strahlen durch H. Eyring, J. O. Hirschfelder und H. S. Taylor<sup>6)</sup> im einzelnen gedeutet worden.

<sup>1)</sup> Zuerst gezeigt von R. Glocker u. O. Risse, Ztschr. Physik **48**, 845 [1928].

<sup>2)</sup> Ztschr. physik. Chem. [B] **34**, 443 [1936].

<sup>3)</sup> Vergl. R. Glocker, Ztschr. Physik **43**, 827 [1927].

<sup>4)</sup> Zusammenfassende Erörterung hierüber bei P. Günther u. H. Theobald, Ztschr. physik. Chem. [B] **40**, 1 [1938].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **98**, 612 [1936].

<sup>6)</sup> Journ. chem. Physics **4**, 571 [1936].