Beitrag zur Kenntnifs der polymeren Körper ;

von *M. Berthelot* *).

Balard hat gezeigt, dafs der Amylalkohol bei Behandlung mit Chlorzink ein Gemische von Amylen, Diamylen, Triamylen u. s. w. liefert; diese Resultate sind bestätigt und erweitert worden durch die Arbeiten von Bauer und namentlich durch die interessanten Versuche, welche Wurtz kürzlich veröffentlicht hat **). Die letztere Veröffentlichung veranlafst mich, einige Beobachtungen mitzutheilen, die ich im Verlauf der letzten Jahre über das Amylen und die mit ihm polymeren Körper gemacht habe.

1) Ich hatte mir zunächst vorgesetzt zu untersuchen, ob die mit dem Amylen polymeren Körper direct vom freien Amylen abstammen, oder ob sie nur durch die Umwandlung des Amylalkohols erhalten werden können.

Ich habe reines Amylen mit reinem, von mir selbst dargestelltem Chlorzink ***) in verschlossenem Gefäfse 40 Stunden lang auf 160° erhitzt. Es bildete sich nicht eine einzige Gasblase, aber das Amylen war zu Diamylen und condensirten Kohlenwasserstoffen umgewandelt, deren Siedepunkt bis zum Dunkelrothglühen steigt. Diese Erscheinungen sind denen analog, welche ich früher, bei der Umwandlung des Terebentens mittelst Chlorzink, beobachtet hatte.

2) Das Amylen kann noch rascher zu Körpern, die mit ihm polymer sind, umgewandelt werden, indem man es mit

*) Compt. rend. LVI, 1242.

**) Vgl. S. 225 dieses Bandes der Annalen.

D. R.

***) Das s. g. reine Chlorzink des Handels enthält salpetersaure Salze, deren Anwesenheit zu secundären Erscheinungen Veranlassung giebt.

concentrirter Schwefelsäure mischt; es entwickelt sich dabei beträchtlich viel Wärme, und bald theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Die untere Schichte enthält Schwefelsäure, Amylschwefelsäure *) und eine beständigere, der Isäthionsäure analoge Säure: bei dem Verdünnen mit Wasser giebt sie außerdem eine gewisse Menge condensirter Kohlenwasserstoffe. Die obere Schichte enthält condensirte Kohlenwasserstoffe und etwas in Verbindung enthaltene Schwefelsäure, ähnlich wie diese Säure in dem s. g. Weinöl enthalten ist; bei der Destillation giebt sie Diamylen und condensirtere Kohlenwasserstoffe. Diese Thatsachen erklären die von Cahours bezüglich der Einwirkung der Schwefelsäure auf Amylalkohol erhaltenen Resultate.

3) Das durch die Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol erhaltene Diamylen ist keineswegs eine viel beständigere Substanz als das Amylen. Mit Schwefelsäure geschüttelt mischt es sich auch mit derselben unter Wärmeentwicklung; dann scheidet sich ein oben aufschwimmender Theil ab. Dieser besteht aus condensirteren und weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffen, welchen eine gewisse Menge unverändert gebliebenen Diamylens beigemischt ist.

4) Diese verschiedenen Erscheinungen scheinen mir zu beruhen auf der Wärmeentwicklung, welche in dem Augenblick der Vereinigung des Kohlenwasserstoffs mit der Schwefelsäure statt hat. Die Wärme wirkt hier bezüglich der Umwandlung des Kohlenwasserstoffs und der Vereinigung mehrerer Molecule zu einem einzigen ganz so, wie dies nach meinen Versuchen bei der directen Einwirkung der Wärme auf Terebenten und Australien der Fall ist. Das Chlorzink übt eine ähnliche Wirkung aus. Seine Einwirkung

*) Isomer mit der vom Amylalkohol, der durch Gährung entstanden ist, sich ableitenden Säure.

kann, aufser zu Molecularcondensationen, auch zu Erscheinungen, die auf Abgabe und Aufnahme von Wasserstoff beruhen und sich gegenseitig complementär sind, Veranlassung geben; die einfachste unter diesen Erscheinungen ist die, dafs das Terebenten nach meinen Versuchen bei dem Erhitzen mit Chlorzink Wasserstoff entwickelt. Ich habe übrighens beobachtet, dafs auch die Wärme allein diese Wasserstoffentwicklung hervorbringen kann, doch erst bei viel höherer Temperatur.

Alle diese Wirkungen sind sehr allgemeiner Art; sie lassen sich nicht allein bei dem Amylen, dem Caprylen, dem Terebenten u. s. w. beobachten, sondern auch bei einfacheren Kohlenwasserstoffen, wie diefs die Bildung der s. g. Weinöle aus Alkohol bei der Behandlung desselben mit Schwefelsäure oder Chlorzink beweist, und auch die der condensirten Derivate des Propylens, deren Verflüchtigungstemperatur bis oberhalb 300° liegt und welche ich, zugleich mit dem Alkohol, bei dem Verdünnen der Lösung des Propylens in Schwefelsäure mit Wasser erhalten habe.

5) Bei keiner der im Vorstehenden besprochenen Reactionen habe ich eine Bildung der zwischen dem Amylen und dem Diamylen intermediären Kohlenwasserstoffe beobachtet. Vielleicht habe ich nicht mit hinlänglich grofsen Mengen gearbeitet. Ich gebe in dem Folgenden einige Zahlen, welche beurtheilen lassen, in welchen Verhältnissen die von Wurtz als Producte der Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol gefundenen Kohlenwasserstoffe sich bilden.

Etwa 10 Kilogrm. Amylalkohol, der zwischen 125 und 135° destillirte, ergaben fabrikmäfsig behandelt bei wiederholten Rectificationen :

1) Amylen und bis gegen 40° übergehende Kohlenwasserstoffe	3000 Grm. o. 30 pC.
2) Zwischen 60 u. 110° übergehende Producte	100 " " 1 "

3) Zwischen 110 u. 120° übergehende Producte		200 Grm. o.	2 pC.
4) Zwischen 120 u. 130° übergehende Producte (hauptsächlich aus unverändertem Amylalkohol bestehend)	400	" "	4 "
5) Verlust bei den Rectificationen der vorstehenden Producte	100	" "	1 "
6) Zwischen 130 u. 160° übergehende Producte (Amylalkohol und Diamylen enthaltend)	3000	" "	30 "
7) Aus dem Amylalkohol bei der Reaction abgeschiedenes Wasser, etwa . .	2000	" "	20 "
8) Oberhalb 160° übergehende Producte und Verlust	1200	" "	12 "

Man sieht, dafs an Producten, die bis zu 120° übergehen, aufser dem Amylen sich nicht über 3 pC. ergaben, und darin war noch eine gewisse Menge Amylalkohol enthalten.

Erwägt man nun, dafs es unmöglich ist, lediglich durch Destillationen analoge Flüssigkeiten vollständig von einander zu scheiden, welche sich nach Mafsgabe ihrer Dampfspannungen einander beimischen, wie diefs sich bei der Rectification einer Mischung von gewöhnlichem Alkohol mit Wasser zeigt; erinnert man sich ferner, dafs der käufliche Amylalkohol Butylalkohol $C_8H_{10}O_2$ (Wurtz), Caproylalkohol $C_{12}H_{14}O_2$ und Oenanthylalkohol $C_{14}H_{16}O_2$ (Faget) enthält, und dafs es eben so unmöglich ist, dieses Gemische über einen gewissen Punkt hinaus durch Destillation in seine Bestandtheile zu zerlegen, selbst wenn man die Rectificationen bis zur Erlangung constanter Siedetemperaturen fortsetzt; beachtet man endlich, dafs man derartige Gemische als solche, wenn die Beimischung homologer Alkohole nur einige Procente beträgt, nicht mehr durch die Analyse erkennen kann — dann, denke ich, hat man Grund, das Auftreten von 2 oder 3 pC. an intermediären Kohlenwasserstoffen wie $C_{12}H_{12}$ und $C_{14}H_{14}$ als auf der Anwesenheit dieser Alkohole in dem angewendeten Amyl-

alkohol beruhend zu betrachten. $C_{16}H_{16}$ ist vermuthlich Dibutylen, $(C_8H_8)_2$, von Butylalkohol abstammend, und $C_{18}H_{18}$ Butylamylen, $C_8H_8 \cdot C_{10}H_{10}$, von Butylalkohol und Amylalkohol gleichzeitig abstammend. — Diese Schlussfolgerung ist um so wahrscheinlicher, als dieselben Erscheinungen von Molecularcondensation sich auch an solchen Kohlenwasserstoffen wie $C_{20}H_{20}$ beobachten lassen, die nicht mit den ihnen polymeren Substanzen homolog sind.

6) Ich habe einige Versuche bezüglich der Vereinigung des Diamylens mit den Wasserstoffsäuren angestellt. Ich habe in der That eine Chlorwasserstoffsäure-Verbindung erhalten, die mir jedoch weniger beständig zu sein schien, als die Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen der normalen Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$. Es ist wahrscheinlich, dafs das Diamylen $(C_{10}H_{10})_2$ auch darin von dem isomeren Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{20}$, der mit dem Aethylen homolog ist, eine Verschiedenheit zeigt, dafs es sich bei gewissen Reactionen spaltet, unter Bildung von Amylen-Derivaten. So unterscheidet sich auch der von Wurtz bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$, welcher von ihm als *Amylen* bezeichnet wurde, aber meiner Ansicht nach richtiger als *Aethylpropylen* ($C_6H_6 \cdot C_4H_4$) zu benennen wäre, von dem wahren Amylen durch gewisse Reactionen. Bei den sehr genauen Versuchen, welche Wurtz über diesen Körper veröffentlicht hat *), fand Derselbe in der That, dafs dieser Kohlenwasserstoff bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter anderen Producten auch

*) Bulletin de la Société chimique, Février 1863, p. 57. (Es findet sich hier eine ausführlichere Darlegung der Untersuchungen, deren wesentlichste Resultate Wurtz in kürzerer Fassung in Compt. rend. LVI, 354 (daraus in diesen Annalen CXXVII, 55) mitgetheilt hat. D. R.)

eine Verbindung von der Zusammensetzung des Jodäthyls C_4H_5J und eine Jodwasserstoffsäure-Verbindung eines Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{12}$ geben kann, welchen ich als Dipropylen $(C_6H_6)_2$ betrachte. Die Bildung dieser beiden Verbindungen, welche das wahre Amylen nicht hervorbringen kann, steht in Einklang mit der zusammengesetzten Natur des Aethylpropylens; aber es bleibt noch übrig, in bestimmterer Weise die Bedingungen dieser Spaltung festzustellen.

Analoge Thatsachen werden ohne Zweifel beobachtet werden, wenn man die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n+2}$, d. h. die Grenz-Kohlenwasserstoffe, genauerer Untersuchung unterwirft. Diese Kohlenwasserstoffe, weit entfernt einer Isomerie oder richtiger einer Metamerie unfähig zu sein, sind nämlich im Gegentheil diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche die größte Zahl von Fällen dieser Art darbieten müssen, weil sie das Sättigungsglied abgeben, zu welchem man in verschiedener Weise durch Vereinigung einfacherer Kohlenwasserstoffe zu zwei und zwei, zu drei und drei u. s. w. gelangt. Im Allgemeinen bietet die Untersuchung der metameren und polymeren Körper ganz specielle Schwierigkeiten und erfordert große Bestimmtheit in den Ansichten und in der Richtung der Versuche, wenn man die Wissenschaft vor Confusion bewahren will.

Neue Beobachtungen bezüglich der Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol;

von A. Wurtz *).

Ich unterwarf 6 Kilogrmm. käuflichen Amylalkohol der fractionirten Destillation, beseitigte zunächst Alles unterhalb

*) Compt. rend. LVII, 392.