

auf natürliche Vorgänge gegründet, einen Zusammenhang gewisser Silicatfamilien andeuten, welcher ohne diese Grundlage nicht zur Geltung kommt. Die Resultate der Untersuchungen werden als ein freilich nur skizzenhafter Beitrag zu einer Chemie der Erdrinde im Laufe dieses Jahres im Drucke erscheinen.

---

## Ueber die Polyolene und die Umwandlung von Aethylen in Aethylalkohol; von *W. Goriainow* und *A. Butlerow*.

---

Von den durch polymere Condensation entstehenden Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe, den Polyolenen nach Schneider, ist bis jetzt nur das Diamylen in Hinsicht auf seine chemische Structur untersucht worden. Schneider hält es für wahrscheinlich, dafs im Diamylen vier Atome Kohlenstoff zu einer geschlossenen Kette untereinander verbunden sind. Man könnte diese eigenthümliche Combination als „Tetrolgruppierung“ bezeichnen. Gegen diese Hypothese läfst sich geltend machen, dafs man noch keine genügend untersuchten Verbindungen kennt, in welchen diese Tetrolgruppierung mit Nothwendigkeit angenommen werden müfste. Den allgemein geläufigen theoretischen Ansichten würde es jedenfalls mehr entsprechen, wenn man im Diamylen doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen annimmt. Diefs setzt aber voraus, dafs bei der Polymerisirung des Amylens ein Platzwechsel der Wasserstoffatome stattfindet, d. h. dafs einzelne Wasserstoffatome sich lösen von den Kohlenstoffatomen, mit denen sie vorher verbunden waren, um an andere Atome des gleichen Elementes zu treten. Aber auch für diese Annahme fehlen sichergestellte Analogieen. Der Mechanismus bei der polymeren Condensation der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  ist, wie man sieht,

noch keineswegs aufgeklärt, und doch bieten gerade diese condensirten Kohlenwasserstoffe ein ganz besonderes Interesse, da sie, wie es scheint, in einer gewissen Beziehung stehen zu den Terpenen und vielleicht auch zu den Producten, welche durch Wasserstoffaddition aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehen. Aufklärung über diese Fragen kann man nur erwarten von der eingehenden und systematischen Untersuchung einer guten Zahl von Polyolenen, namentlich von solchen, die durch polymere Condensation aus isomeren Olenen gebildet werden. Zweckmäfsig beginnt man diese Untersuchungen mit den einfachsten Gliedern der Reihe; wir versuchten daher das Aethylen zu polymerisiren. Wenn unsere Versuche auch das vorgesteckte Ziel nicht erreichten, so lernten wir doch dabei die Bedingungen kennen, unter welchen das ölbildende Gas sich leicht in gewöhnlichen Alkohol umwandeln läfst.

Wenn man in dem continuirlich wirkenden Apparat zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten, den der eine von uns vor einigen Jahren beschrieben hat, Aethylen mit concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt, so wird das Gas bei gewöhnlicher Temperatur nicht absorhirt. Erhitzt man aber den Apparat mittelst Wasserdampf auf  $100^{\circ}$ , so tritt eine ziemlich rasche und vollständige Absorption ein; diese wird noch rascher, wenn man die Temperatur des Apparates auf  $160$  bis  $175^{\circ}$  bringt, was wir durch Terpentindampf bewerkstelligten. Das Aethylen wird dann durch concentrirte Schwefelsäure fast eben so rasch absorhirt, wie Isobutylen, wenn man dieses in dem gleichen Apparat mit concentrirter Jodwasserstoffsäure behandelt. Man kann so in verhältnißmäfsig kurzer Zeit grofse Mengen von Aethylen zur Absorption bringen. Durch Destillation der sauren Flüssigkeit nach genügendem Wasserzusatz und Behandlung des Destillates mit Potasche erhält man reichliche Mengen von Aethylalkohol.

Ein polymeres Aethylen liefs sich bei allen diesen Versuchen nicht nachweisen. In der Idee, die Condensation des Aethylens möchte vielleicht erst bei noch höherer Temperatur zu bewirken sein, liefsen wir eine Hülle von Eisenblech um unseren Absorptionsapparat machen, die es gestattete ihn bis über 200° zu erhitzen; auch probirten wir es mit rauchender Schwefelsäure von starkem Anhydridgehalt; aber auch so gelang es uns nicht, das Aethylen zu polymerisiren. Es wird zwar energisch absorbirt, aber offenbar tritt Zerstörung der organischen Substanz ein; die aus dem Apparat ausfliefsende Säure wird braun und riecht stark nach schwefliger Säure; Condensationsproducte enthält sie jedoch nicht. Auch Fluorbor brachten wir zur Anwendung, im Hinblick auf Berthelot's schöne Versuche. Eine Mischung dieses Gases mit ölbildendem Gas wurde in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt, nach dem Oeffnen zeigte sich keine Volumveränderung des Aethylens. Diese höchst merkwürdige Stabilität des Aethylens, unter Umständen, unter denen seine höheren Homologen sich in der Regel mit grofser Leichtigkeit polymerisiren, weist von Neuem darauf hin, dafs die Structur des Aethylens eine symmetrische ist und nicht analog der des Propylens, des Isobutylens u. s. f.

Erwägt man, wie sehr die Absorption des ölbildenden Gases durch Schwefelsäure von Temperaturerhöhung begünstigt wird, so kommt man zu dem Gedanken, bei dem bekannten Experiment Berthelot's möchte das heftige und anhaltende Schütteln nicht lediglich durch innige Mischung des Gases mit der Säure, sondern auch durch Erzeugung der zur Absorption nöthigen Wärme gewirkt haben.

Wir wollen nicht unterlassen darauf hinzuweisen, dafs unsere Beobachtung eine grofse Bedeutung für die Praxis bekommen kann, wenn man einmal im Stande sein wird, ölbildendes Gas im Grofsen billig darzustellen.

Mit Propylen und Isobutylen haben wir erst einige vorläufige Versuche angestellt. Propylen wird sowohl durch Schwefelsäure als auch durch Fluorbor condensirt. Lässt man das Gemisch beider Gase in einer Röhre über Quecksilber stehen, so nimmt das Volum allmählig ab, während sich auf der Oberfläche des Quecksilbers eine Flüssigkeitsschicht ansammelt. Nach 3 bis 4 Tagen ist die Absorption beendet.

Isobutylen condensirt sich bekanntlich in Berührung mit Schwefelsäure außerordentlich leicht. Wenn man dasselbe mittelst einer Mischung aus 3 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser in Trimethylcarbinol überführt, so erhält man immer eine gewisse Menge ölicher Condensationsproducte. Letztere müssen offenbar, da sie einer sehr gemäßigten Einwirkung ihre Entstehung verdanken, die niedersten Glieder aus der Reihe der möglichen Condensationsproducte enthalten. Bei der Destillation fing das Oel um 150° an zu sieden; das Thermometer stieg rasch auf 173 bis 176°, und bei dieser Temperatur ging etwas über die Hälfte der ganzen Menge über. Der Rest destillirte zwischen 176 und 215°. Der von 173 bis 176° übergegangene Theil war noch nicht ganz rein. Wir machten damit einige vorläufige Versuche. Wir bestimmten die Dampfdichte nach Hofmann's Methode, die erhaltenen Zahlen nähern sich den für Triisobutylen ( $C_{12}H_{24}$ ) berechneten. Diisobutylen scheint sich hiernach bei Einwirkung von Schwefelsäure gar nicht zu bilden. Diefs wäre eine merkwürdige Verschiedenheit zwischen Isobutylen und gewöhnlichem Amylen. Rauchende Salpetersäure wirkt auf das condensirte Isobutylen sehr energisch ein, unter Bildung eines schweren gelben Oels, welches beim Erhitzen lebhaft brennt; es scheint ein Nitroproduct zu sein.

Wir werden diese Versuche fortsetzen und hoffen zu interessanten Aufschlüssen über die Natur der Polyolene zu gelangen.

St. Petersburg, 12/24. März 1873.

---