len und diese gaben 7 Grm. eines zwischen 80 und 105° siedenden Products; also 17,5 p.C. vom Amylen. Es scheint hierbei also eine gewisse Menge von Heptylen oder einem damit isomeren Körper durch Vereinigung von C_2H_4 mit C_5H_{10} entstanden zu sein. Das zwischen 80 und 105° destillirende Product besitzt übrigens einen aromatischen Geruch, ganz verschieden von dem des Amylens. Nichts desto weniger ist das Resultat nicht so rein als man es wünschen könnte. Ich werde desshalb den Versuch unter veränderten Bedingungen wiederholen.

XXXV.

Zur Geschichte der polymeren Körper.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. LVI, p. 1242.)

Die vorstehend beschriebenen Versuche von Würtz veranlassen mich zur Veröffentlichung verschiedener Beobachtungen, welche ich in den letzten Jahren über Amylen und damit polymere Körper gemacht habe.

1) Ich untersuchte zunächst, ob die Polymeren des Amylens direct von freiem Amylen deriviren, oder ob sie nur durch Metamorphose des Amylalkohols entstehen können. Zu dem Zwecke erhitzte ich reines Amylen und reines Chlorzink (das käufliche enthält Nitrate, die secundäre Erscheinungen veranlassen) in verschlossenem Gefäss auf 160° während 40 Stunden. Es entwickelten sich keine Gasblasen, das Amylen war aber umgewandelt worden in Diamylen und noch mehr condensirte Carbüre, deren Siedepunkt bis zur Dunkelrothgluth steigt. Diese Erscheinungen sind ähnlich den bei Einwirkung von Chlorzink auf Terebenthen von mir beobachteten.

2) Das Amylen lässt sich noch schneller in seine Polymeren umwandeln, wenn man es mit concentrirter Schwefelsäure mischt; es tritt grosse Wärmeentwicklung ein und bald eine Abscheidung zweier Flüssigkeitsschichten. Die untere davon enthält Schwefelsäure, Amylschwefelsäure (isomer mit der aus dem Gährungsalkohol entstehenden) und eine beständigere der Isäthionsäure analoge Säure. Im Augenblick des Verdünnens mit Wasser liefert sie unter anderen eine gewisse Menge condensirter Carbüre. Die obere Schicht enthält condensirte Carbüre und ein wenig verbundene Schwefelsäure, nach Art der im Weinöl enthaltenen. Bei der Destillation liefert diese Schicht Amylen und condensirbare Carbüre. Diese Thatsachen erklären die von Cahours bei Reaction von Schwefelsäure auf Amylalkohol erhaltenen Resultate.

3) Das bei Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol entstehende Diamylen ist keine viel beständigere Verbindung als das Amylen. Es mischt sich beim Schütteln mit Schwefelsäure gleichfalls mit dieser unter Wärmeentwicklung und scheidet einen oben schwimmenden Theil ab, der aus condensirteren und weniger flüchtigen Carbüren, gemischt mit einer gewissen Menge unveränderten Diamylens besteht.

4) Diese verschiedenen Erscheinungen scheinen durch die beim Mischen mit Schwefelsäure stattfindende Wärmeentwicklung bedingt zu sein. Die Wärme wirkt so, dass sich der Kohlenwasserstoff verändert, und dass sich mehrere Moleküle zu einem vereinigen, gerade wie es nach meinen Versuchen der Fall ist, wenn man Terebenten und Australien direct der Wirkung der Wärme unterwirft. Das Chlorzink wirkt ähnlich; durch seinen Einfluss treten nicht nur molekulare Condensationen ein, sondern auch zu einander complomentäre Erscheinungen der Hydrogenation und Deshydrogenation. Die einfachste dieser Erscheinungen ist die, in Folge deren das Terebenten beim Erhitzen mit Chlorzink Wasserstoff entwickelt. Ich habe übrigens beobachtet, dass die Wärme allein diess auch zu thun vermag nur in viel höherer Temperatur.

Alle diese Erscheinungen sind sehr allgemein, sie kön-

nen nicht allein am Amylen, Caprylen, Terebenthen etc., sondern auch an einfacheren Carbüren beobachtet werden, wie diess die Bildung der Weinöle auf Kosten des mit Schwefelsäure oder Chlorzink behandelten Alkohols beweist, sowie die der condensirten Derivate des Propylens die erst über 300° flüchtig sind, und welche ich neben Alkohol beim Verdünnen der Lösung von Propylen in Schwefelsäure mit Wasser erhielt.

5) Bei keiner der erwähnten Reactionen habe ich zwischen dem Amylen und Diamylen stehende Carbüre auffinden können, vielleicht weil ich mit zu geringer Menge arbeitete. Nachfolgende Angaben zeigen, in welchen Mengen sich die neuen von Würtz beobachteten Carbüre aus Amylalkohol und Chlorzink bilden können.

Ungefähr 10 Kilogramm. bei 125—135° flüchtigen Amylalkohols gaben bei wiederholter Rectification:

3000 Grm. oder 30 p.C. Amylen und bis gegen 40° flüchtige Carbüre.

100 Grm. oder 1 p.C. zwischen 60 und 110° flüchtige Producte.

200 Grm. oder 2 p.C. zwischen 110 und 120° flüchtige Producte.

400 Grm. oder 4 p.C. zwischen 120 und 130° flüchtige Producte (hauptsächlich unveränderter Amylalkohol).

100 Grm. oder 1 p.C. Verlust während dieser Rectificationen.

3000 Grm. oder 30 p.C. zwischen 130 und 160° flüchtige Producte (Amylalkohol und Diamylen enthaltend).

2000 Grm. oder 20 p.C. (ungefähr) aus dem Alkohol abgeschiedenes Wasser.

1200 Grm. oder 12 p.C. über 160° flüchtige Producte und Verlust.

Man sieht, dass die bis 120° flüchtigen Producte, ausser Amylen, 3 p.C. nicht übersteigen, und dass sie noch eine gewisse Menge Amylalkohol enthalten.

Beachtet man nun ferner, dass es unmöglich ist, durch einfache Destillation ähnliche Flüssigkeiten vollständig zu trennen, die sich gegenseitig nach ihrer Dampfspannung folgen, wie z. B. die Destillation des mit Wasser gemischten

gewöhnlichen Alkohols beweist und erinnert man sich, dass der käufliche Amylalkohol Butylalkohol, $C_8H_{10}O_2$ (W ü r t z), Caproylalkohol, $C_{12}H_{14}O_2$, und Oenanthylalkohol, $C_{14}H_{16}O_2$ (F a g e t) enthält, also ein Gemisch ist das gleichfalls nicht bis über einen gewissen Grad hinaus, selbst wenn man bei bestimmten Temperaturen abdestillirt, getrennt werden kann, und berücksichtigt man endlich, dass die Analyse es nicht möglich macht, dergleichen Gemische zu erkennen, wenn die Menge der homologen Alkohole nicht einige Procente übersteigt, so kann man wohl mit Grund das Vorhandensein von 2—3 p.C. intermediärer Carbüre wie $C_{12}H_{12}$ und $C_{14}H_{14}$ in diesen Alkoholen annehmen. $C_{16}H_{16}$ ist wahrscheinlich Dibutyl, $(C_8H_8)_2$, aus dem Butylalkohol stammend und $C_{18}H_{18}$ Butylamylen $= C_8H_8, C_{10}H_{10}$ gleichzeitig von Butyl- und Amylalkohol herrührend etc. Dieser Schluss ist um so wahrscheinlicher, als sich dieselben molekularen Condensationen auch an Carbüren zeigen wie $C_{20}H_{16}$, welche nicht homolog mit ihren Polymeren sind.

6) Ich habe auch einige Versuche über Vereinigung des Diamylens mit Wasserstoffsäuren gemacht und in der That eine Salzsäureverbindung erhalten, die mir aber weniger beständig als die der normalen Carbüre $C_{2n}H_{2n}$ zu sein schien. Es ist wahrscheinlich, dass sich das Diamylen $(C_{10}H_{10})_2$ unter anderen von dem isomeren mit Aethylen homologen Carbür $C_{20}H_{20}$ durch gewisse Reactionen unterscheidet, durch die es sich unter Bildung von Amylenderivaten spaltet; ebenso unterscheidet sich der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$, welchen W ü r t z durch Reaction von Zinkäthyl auf Allyljodwasserstoffäther erhielt und welchen er Amylen nannte, den ich aber lieber *Aethylpropylen* nennen möchte, vom wahren Amylen durch bestimmte Reactionen. W ü r t z hat durch seine sehr genauen Versuche über diesen Körper nachgewiesen, dass derselbe mit Jodwasserstoffsäure behandelt, unter anderen Aethyljodwasserstoffäther, C_4H_5J und das Jodhydrat eines Carbürs $C_{12}H_{12}$ liefern kann, welches ich als Dipropylen $(C_6H_6)_2$ betrachte. Die Bildung dieser zwei Körper, welche das wahre Amylen nicht liefert, stimmt ganz mit dem complexen Ursprung des Aethylenpropylens

überein; es bleibt aber noch übrig, die Bedingungen dieser Spaltung genauer zu untersuchen.

Ähnliche Erscheinungen werden sich ohne Zweifel zeigen, wenn man die Carbüre $C_{2n}H_{2n+2}$ d. h. die Grenzkohlenwasserstoffe genauer studiren wird. In der That diese Kohlenwasserstoffe, keineswegs unfähig einer Isomerie oder genauer einer Metamerie, müssen im Gegentheil die grösste Zahl dieser Fälle liefern, weil sie den Sättigungsgrad repräsentiren, zu welchem man auf verschiedenen Wegen gelangt, indem man einfachere Carbüre zu zweien, dreien etc. mit einander vereinigt.

XXXVIII.

Ueber die Destillation gemischter Flüssigkeiten und über die Reinheit des Amylalkohols.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. LVII, p. 430.)

Der Ursprung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe, welche man bei Einwirkung von Chlorzink auf den als Amylalkohol bezeichneten Körper erhält, hängt, wie diess schon Würtz (s. vorstehende Abhandlung p. 280) gezeigt hat, von der Reinheit desselben ab. Besteht nun diese Flüssigkeit zum grössten Theil aus Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$, so ist es schwer, die Abwesenheit einiger Procente Caproylalkohol, $C_{12}H_{14}O_2$ oder Butylalkohol, $C_8H_{10}O_2$ darin nachzuweisen. Die Gegenwart von 6 p.C. Caproylalkohol würde aber genügen, die von Würtz aufgestellte Erklärung unwahrscheinlich zu machen. Nun kann aber weder durch Elementaranalyse, noch durch Bestimmung der physikalischen Eigenschaften nach dem jetzigen Stand der Wissenschaft