

Additionsreaktionen und Polymerisation des 2,3-Dimethylbutadiens

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

№ 823

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Paul Nikolaus Kogerman

M.Sc. (Lond.), D. I. C.
aus Tallinn, Estland

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Winterstein

Tartu 1934

K. Mattiesens Buchdruckerei, Ant.-Ges.

Leer - Vide - Empty

Dedicated

to

Elmer Peter Kohler

Ph. D., L. L. D.

Professor of Organic Chemistry,

Harvard University,

Cambridge, Mass., U. S. A.

Leer - Vide - Empty

Vorliegende Arbeit wurde im Herbst 1927 im Laboratorium von Prof. Dr. E. P. Kohler an der Harvard-Universität (U. S. A.) begonnen, in den Jahren 1929 bis 32 mit Unterbrechungen im Laboratorium des Verfassers an der Universität Tartu fortgesetzt und im Herbst 1933 im Laboratorium für organische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich beendet.

Es sei mir gestattet, dem Direktor des Laboratoriums für organische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule

Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka

für sein reges Interesse und seine wertvollen Ratschläge meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Verfasser dankt auch seinen Kollegen, Herrn Prof. G. Landesen (Tartu) und Herrn Dr. M. W. Goldberg (Zürich) für die freundlichst übernommene Korrektur seiner Arbeit.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Einleitung	9
B. Theoretischer Teil	13
I. Darstellung und Eigenschaften des 2,3-Dimethylbutadiens	13
a) Die Konstanten des Dimethylbutadiens	14
b) Das Dipolmoment	14
II. Bromierung	14
III. Polymerisation	16
IV. Die Isolierung eines neuen Dibromids des Dimethylbutadiens	21
V. Die Wirkung von Mg-Metall auf das Dibromid	24
VI. Das Tetrabromid	25
VII. Ungesättigte Glykole und Ester aus den Dibromiden des Dimethylbutadiens	25
VIII. Oxydation des 2,3-Dimethylbuten-(2)-diols- (1,4)	26
IX. Autoxydation des Dimethylbutadiens	30
X. Polymerisation des Dimethylbutadiens	33
XI. Eigenschaften und Struktur des Dimeren des Dimethylbutadiens	36
a) Die Eigenschaften des Dimeren	36
b) Die Ozonierung des Dimeren	36
c) Dehydrierung des Dimeren mit Selen	37
XII. Anhang: Die Verbrennungswärme des Dimethylbutadiens und seines Dimeren	38
C. Experimenteller Teil	40
I. Darstellung des Dimethylbutadiens	40
II. Die Bromierung	41
a) Das feste Dibromid	42
b) Fraktionierte Kristallisation des flüssigen Bromierungsproduktes	42
III. Ozonisierung der Bromierungsprodukte	43
IV. Einwirkung von metallischem Mg auf Dibromide	44
a) Das kristalline Dibromid	44
b) Die flüssigen Dibromide	44
V. Die Acetate des 2,3-Dimethylbuten-(2)-diols- (1,4)	45
VI. 2,3-Dimethylbuten-(2)-diol- (1,4)	47

	Seite
VII. Die Oxydation des ungesättigten Glykols mit Bleitetraacetat	47
VIII. Autoxydation des Dimethylbutadiens	49
IX. Wärmepolymerisation	50
a) Ausführung der Versuche	50
b) Kontraktion	54
c) Veränderung des Refraktions-Index	54
X. Dehydrierung des Dimeren mit Selen	55
XI. Anlagerung von Halogenwasserstoff an das Dimere	57
XII. Die Bestimmung der Verbrennungswärme	58
 D. Zusammenfassung	 60
Literatur	61

A. Einleitung.

Es gibt wohl kaum ein zweites Gebiet der organischen Chemie, welches so viel auseinandergehende Meinungen und widersprechende Deutungen der experimentellen Versuchsergebnisse an ein und demselben Fragenkomplex aufzuweisen hätte, wie die Chemie der Diolefine. Auch bezüglich der Additionsreaktionen der Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen ist ein solcher Mangel an Übereinstimmung festzustellen und in vielen Fällen bis heute ungeklärt geblieben.

1. Die Beobachtungen von Fittig²⁹ und Baeyer⁵ über die Addition einiger Reagentien an beiden Enden der konjugierten Doppelbindungen, d. h. in der 1,4-Stellung weckten das Interesse auch bei anderen Forschern, und die Zahl der Arbeiten über die Additionsreaktionen des oben erwähnten Systems der Doppelbindungen war in kurzer Zeit beträchtlich angewachsen. Doch der grossen Zahl der einschlägigen Arbeiten ungeachtet, ist bis jetzt der Mechanismus der Addition vielfach ungeklärt geblieben.

Als Beispiel für die Schwierigkeit der Orientierung auf diesem Gebiet seien hier die Versuchsdaten erwähnt, aus denen man den Reaktionsverlauf und die Struktur der Additionsprodukte bei der Bromierung des Methyl- und Dimethylbutadiens zu klären gesucht hat.

Kondakow⁴⁶ erhielt bei der Oxydation des Dibromids des Dimethylbutadiens unter anderen Oxydationsprodukten in geringen Mengen auch Bromaceton, woraus er die Schlussfolgerung zog, dass beim Dibromdimethylbuten mit dem Schmp. 47° die beiden Bromatome in 1,4-Stellung sich befinden, d. h. dass das Dibromderivat als 1,4-Dibrom-2,3-dimethylbuten-(2) aufzufassen sei. Courtot¹⁸ dagegen behauptet auf Grund seiner Beobachtungen über die

Einwirkung von met. Mg auf dasselbe Dibromid, dass es sich hierbei um ein 1,2-Dibrom-2,3-dimethylbuten-(3) handelt. Das Bestehen dieser beiden Anschauungen über die Struktur des Dibromdimethylbutens (mit dem Schmp. 47⁰) hatte zur Folge, dass in Beilstein's Handbuch ein und dieselbe Verbindung als zwei verschiedene chemische Verbindungen beschrieben wird. Erst die neueren Arbeiten von Macallum und Whitby⁵² haben die Frage über die Struktur des festen Dibromderivats des oben erwähnten Diens endgültig geklärt.

Bei den Versuchen die Struktur der Bromierungsprodukte des Isoprens und des 1-Brombutadiens festzustellen; finden wir dieselben Widersprüche.

Ipatjew³⁹ bezeichnet in seinen Arbeiten den Vorgang der partiellen Bromierung des Isoprens als 1,2-Angliederung, während Staudinger⁶⁹ und seine Mitarbeiter in ihren späteren Arbeiten diese Frage zugunsten einer 1,4-Addition beantworteten und dementsprechend das Reaktionsprodukt als 1,4-Dibrom-3-methylbuten-(2) bezeichnen.

Im Falle des 1-Brombutadiens stellen Ingold und Smith³⁷ auf Grund ihrer Versuche die Behauptung auf, dass sich Brom an diese Verbindung in der 1,2-Stellung angliedert, während die vor kurzem veröffentlichten Forschungsergebnisse von Muskat und Grimsey⁵⁷, die den Ozonabbau anwandten, einen anderen Reaktionsmechanismus beweisen, und zwar eine 1,4-Addition, d. h. einen den oben erwähnten Beispielen analogen Vorgang.

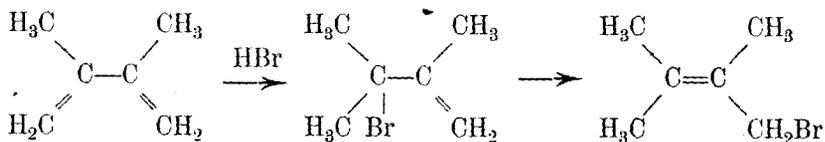
In der Beantwortung der Frage über die Primärstellung bei der Angliederung von Halogenen und Halogenwasserstoffen an die konjugierten Doppelbindungen teilen sich die Forscher in zwei Lager: die einen behaupten, dass Halogene und Halogenwasserstoffe primär in 1,2-Stellung zu stehen kommen, und daraus erst, durch Umgruppierung, die 1,4-Derivate entstehen; die anderen vertreten dagegen die Meinung einer unmittelbaren 1,4-Addition.

Als Beispiele seien hier weiterhin die am besten bearbeiteten Diene — Isopren und Dimethylbutadien — erwähnt.

Claisen¹⁶ und seine Mitarbeiter erforschten die Angliederung des Bromwasserstoffs an Isopren und Methylisopren und zogen aus ihren Ergebnissen die Schlussfolgerung, dass wir es hier mit einer 1,4-Addition zu tun hätten, doch soll ihrer Meinung nach der Bromwasserstoff primär in 1,2-Stellung zu stehen kommen; zu dieser theoretischen Annahme gelangen sie auf Grund einiger experimen-

teller Nebenumstände und einer analogen Umgruppierung bei den ungesättigten Alkoholen.

Nach Claisen findet die Umgruppierung des 1,2-Hydrobromids in das 1,4-Isomere folgendermassen statt:



Farmer's²⁸ neueste Forschungen über die Addition des HBr an das Methylisopren führen zu der Annahme einer primär einsetzenden Angliederung an den beiden Enden der konjugierten Doppelbindungen, d. h. in 1,4-Stellung; dabei soll ein geringer Unterschuss an HBr keinen solchen Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausüben, wie es Claisen vermutet.

Claisen's Anschauung über den Mechanismus der Angliederung von Br und HBr an die Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen wird auch von Ingold³⁷ und seinen Mitarbeitern geteilt, d. h. auch sie vermuten die primäre Entstehung eines 1,2-Dibromids, resp. Hydrobromids, woraus sich durch Umlagerung die 1,4-Isomere bilden sollen.

Bei der kritischen Durchsicht des bis jetzt veröffentlichten experimentellen Materials über die Additionsreaktionen an konjugierten Doppelbindungen und unter Berücksichtigung der eigenen Versuchsergebnisse, kommt man zu der Schlussfolgerung, dass eine Angliederung vieler Reagentien, z. B. des Wasserstoffs, der Halogene und Halogenwasserstoffe, an Isopren und Methylisopren in 1,4-Stellung, als primärer Vorgang, gar keinem Zweifel unterliegt; die konjugierten Doppelbindungen kann man als eine „verlängerte“ Doppelbindung auffassen.

Die gründlichen Untersuchungen Kohler's⁴³ und seiner Mitarbeiter über die Additionsreaktionen bei ungesättigten Estern und Ketonen haben den Einfluss der sterischen Hinderung auf den Mechanismus der Angliederungen an das oben erwähnte System der Doppelbindungen geklärt.

Es ist daher verständlich, dass Phenylbutadien mit Brom in das 1,2-Dibromid übergeht, da die Phenylgruppe einen „normalen“ Reaktionsverlauf verhindert; Wasserstoff dagegen führt zum 1,4-Additionsprodukt.

Andererseits unterliegt es ebenfalls keinem Zweifel, dass in wässrigen Lösungen, besonders im Falle der Hydroxylderivate der Butenkohlenwasserstoffe, Umgruppierungen und Gleichgewichtseinstellungen zwischen den einzelnen Isomeren beobachtet werden. Diese Umgruppierungen können entweder unmittelbar bei der Substitution der Halogene durch Hydroxygruppen, oder aber unter dem Einflusse verschiedener Reagentien auf schon gebildete ungesättigte Alkohole oder Glykole erfolgen.

Die Feststellung einer *cis-trans*-Isomerie an den Halogenisierungs-Produkten der Butadienkohlenwasserstoffe erschwert einerseits noch mehr die Klärung der Struktur der Additionsprodukte, trägt aber andererseits zum Verständnis derjenigen Reaktionsanomalien der Dibromide bei, die von den Forschern auf diesem Gebiete vor dem Bekanntwerden der eben erwähnten Isomerie beobachtet worden waren; so z. B. die erfolglosen Versuche einiger Forscher aus den *trans*-Isomeren zyklische Derivate zu erhalten u. s. w.

2. Nicht weniger widersprechend sind die in der Literatur enthaltenen Angaben über die Struktur der Dimeren und der höheren Polymerisationsprodukte der Diolefine. Die mit Hilfe von Röntgenstrahlen in neuester Zeit durchgeführten Forschungen klären die Struktur der höchsten kautschukartigen Polymerisationsprodukte; die Angaben aber über die Struktur der Dimeren sind in vielen Fällen wenig glaubwürdig.

3. In Anbetracht des eben Geschilderten hat es der Verfasser unternommen (*a*) in einer kritischen Prüfung des Literaturmaterials die sich widersprechenden Versuchsergebnisse verschiedener Forscher zu klären und (*b*) auf Grund seiner eigenen Studien den Reaktionsverlauf bei der Bromierung des Dimethylbutadiens und die Eigenschaften der *cis*- und *trans*-Isomeren nach Möglichkeit festzustellen.

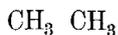
(*c*). Da man die Polymerisation als Addition auffassen kann, hoffte Verfasser beim Studium der Reaktionen des Dimeren des Dimethylbutadiens und nach Feststellung der Struktur desselben ergänzendes Material zur Klärung der Additionsreaktionen zu gewinnen. Bei der Untersuchung der Polymerisation wurden auch die physikalisch-chemischen Ergebnisse berücksichtigt.

(*d*). Zum Schluss wird auch die Frage der Isomerisationsmöglichkeit der ungesättigten Glykole, die bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die isomeren 1,4-Dibromdimethylbutene gewonnen wurden, gestreift.

B. Theoretischer Teil.

I. Darstellung und Eigenschaften des 2,3-Dimethylbutadiens.

Zum ersten Male wurde Dimethylbutadien von Mariuza⁵⁴ dargestellt, indem er Dimethylisopropenylcarbinol mit einer 0,1% Salzsäurelösung auf dem Wasserbade erwärmte. Er nannte diesen neuen



Kohlenwasserstoff *Diisopropenyl* $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2$. Einige Jahre später erhielt Couturier²⁰ denselben Kohlenwasserstoff bei der Dehydration des Pinakons mit verdünnter Schwefelsäure. Die Dehydration des Pinakons zu Dimethylbutadien hat sich bis heute als wichtigste Reaktion zur Darstellung des genannten Diens bewährt. In den Arbeiten der späteren Forscher finden wir nur Unterschiede in der Durchführung dieser Wasserabspaltung. So benutzen z. B. Richard und Langlais⁶² als Dehydratationsmittel Oxalsäure, Hibbert³⁵ — Jod, Lebedew⁴⁸ — Essigsäureanhydrid, Kyriakides⁴⁷ — reduziertes Kupfer bei 430° und als Katalysatoren HBr, HJ, Anilinhydrobromid u. a. Ostromyslenski⁶¹ wandte Sulfanilsäure in Gegenwart von Wasser und Schwefelsäure an. Calvert¹² empfiehlt zur Darstellung des Dimethylbutadiens aus Aceton — über Pinakon — als Katalysator HBr. Kondakow⁴⁶ nahm als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Dimethylbutadiens die Halogenderivate des Pinakons. Auch Harries³⁴ benutzte Pinakonchlorid.

Andere Ausgangsstoffe, wie metakrylsaures Aethyl und Methylmagnesiumjodid (Blaise und Courtot⁹), 2,3-Dibrom-2,3-Dimethylbutan und alkoholische KOH (Wheeler⁷⁵) und einige andere Methoden werden jetzt in der Laboratoriumspraxis wenig angewandt. Zum Schluss sei noch erwähnt, dass zur technischen Darstellung des Dimethylbutadiens eine Menge von Patenten erteilt worden ist, worauf wir aber hier nicht eingehen werden.

Bei der Darstellung des Dimethylbutadiens arbeitete Verfasser nach der Methode von Kyriakides, die durch Dehydratation des Pinakons unter der katalytischen Einwirkung von Bromwasserstoff gekennzeichnet ist.

a) *Die Eigenschaften des 2,3-Dimethylbutadiens.* Im Stickstoffstrome über metall. Natrium destilliert, weist dieser Kohlenwasserstoff folgende Konstanten auf:

Sdp.: 68,8°—68,9° bei 753,5 mm Hg; $n_D^{20} = 1,43929$ und $d_4^{20} = 0,7264$.

Molrefraktion nach Lorenz-Lorenz berechnet: 28·97, gefunden 29·74; „Exaltation“ + 0·77, d. h. ca 3%.

b) *Dipolmoment.* Bei der Erörterung der Eigenschaften der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen haben einige Autoren behauptet, dass die Moleküle dieser Verbindungen elektrisch polarisiert seien. Um Klarheit über die elektrischen Eigenschaften des Dimethylbutadiens zu schaffen, wurde, auf die Bitte des Verfassers hin, von Dr. L. Tiganik (im Jahre 1931) im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Tartu das Dipolmoment des Dimethylbutadiens bestimmt. Es wurde festgestellt, dass $\mu = 0$,*) das Molekül des Dimethylbutadiens also nicht-polar ist. Hier ist wieder eine Analogie mit Isopren vorhanden, bei dem das Dipolmoment ebenfalls = 0 ist (Smith und Walls⁶⁷).

II. Bromierung.

Von allen Additionsreaktionen: mit Wasserstoff⁵¹, Halogenen⁵², Halogenwasserstoffen⁷⁸, Thiocyan¹¹, Stickstoffdioxid¹⁹, schwefliger Säure⁴, Acetoxyl²¹ u. a.^{23; 64} ist am eingehendsten die Bromierung erforscht worden.

Schon Mariuza⁵⁴ bemerkte, dass Diisopropenyl, in ätherischer Lösung gekühlt, nicht mit der ganzen Brommenge, die zur Darstellung des Tetrabromids nötig ist, wie es die zwei Doppelbindungen im Molekül verlangen, in Reaktion tritt, sondern nur mit der Hälfte, während sich die andere Hälfte erst beim Stehenlassen oder Erwärmen angliedert. Mariuza gibt als Schmelzpunkt für das Tetrabromid 131° C an, während von den Eigenschaften des Dibromids als eines Zwischenproduktes nichts erwähnt wird.

Eingehender untersuchte Kondakow⁴⁶ die Bromaddition,

*) Vgl. auch: E. H. Farmer und F. L. Warren, *J. Chem. Soc.* 1297—1304 (1933).

bei der in Petrolätherlösung unter Kühlung auf -17° hauptsächlich ein gelblicher kristalliner Stoff mit einem Schmp. von 47° erhalten wurde, wobei sich gleichzeitig als Nebenprodukt eine ölige Flüssigkeit bildete.

Über das flüssige Bromid fehlen uns die analytischen Daten; das kristalline Dibromid hat Kondakow mit Kaliumpermanganat oxydiert. Da er, wie das bereits in der Einleitung erwähnt wurde, unter anderen Oxydationsprodukten auch Bromaceton fand, vermutete er, dass Brom sich an das Diisopropenyl in der 1,4-Stellung angliedert: „so lag es nahe anzunehmen, dass hier eine Addition von Brom am Ende der Kohlenwasserstoffkette des Diisopropenyls stattfindet“.

Einige Jahre später untersuchte Courtot¹⁸ die Wirkung von Brom auf Dimethylbutadien, und zwar in einer Schwefelkohlenstofflösung bei 0° , und erhielt ebenfalls zwei Produkte: ein kristallines (Schmp. 49°) und ein flüssiges, das bei $115^{\circ}/14$ mm destillierte. Auf Grund des Bromgehaltes des flüssigen Produktes behauptete Courtot, dass dieses eine Mischung aus Dibromid und Bromierungsprodukten mit grösserem Bromgehalt als das Dibromid sei.

Bei der Einwirkung von Mg auf das feste Dibromid in ätherischer Lösung wurde der ursprüngliche Kohlenwasserstoff, d. h. Dimethylbutadien, zurückerhalten. Diesen Versuch interpretierte Courtot als einen unwiderlegbaren Beweis dafür, dass Brom mit dem Dien eine 1,2-Addition ergebe, da, im Falle einer 1,4-Angliederung, eine darauf folgende Bromabsplattung zu cyklischen Verbindungen führen müsste.

Diese beiden Ansichten (Kondakow's und Courtot's) sind, wie schon erwähnt wurde, von den Verfassern des Handbuchs von Beilstein übernommen worden, die das kristalline Dibromid des Dimethylbutadiens einmal als 3,4-Dibrom-2,3-dimethylbuten-(1)⁶ und das andere Mal als 1,4-Dibrom-2,3-dimethylbuten-(2)⁷ beschreiben.

Spätere Autoren führen in ihren Arbeiten teils Kondakow's, teils Courtot's Ansichten an, je nachdem, welche von denselben ihren eigenen Hypothesen entsprechen. So z. B. ist Bergmann⁸ mehr für die 1,4-Addition. Lebedew teilt Bergmann in einer Privatmitteilung mit, dass es ihm gelungen sei zwei kristalline Dibromide zu isolieren mit den Schmp. von 48° und 31° , von denen das letztere beim Erwärmen in das erste übergehe. So blieb auch die Frage nach der Struktur der Dimethylbutadiendibromide bis in die letzten Jahre offen.

Im Jahre 1927 begann ich mit der eingehenden Erforschung der Bromierungsprodukte des Diens im Laboratorium von Prof. Dr. E. P. Kohler in der Harvard Universität, Cambridge, Mass. Als Resultat einer vorläufigen Arbeit übergab ich bei meinem Scheiden aus den Vereinigten Staaten dem Leiter des obengenannten Laboratoriums einen Bericht, in welchem ich die Aufmerksamkeit darauf lenkte, dass die beiden Dibromide, sowohl das kristalline, als auch das flüssige, beim Ozonisieren Monobromaceton ergeben, und behauptete, dass hier eine *cis-trans*-Isomerie vorliegen müsse. Im selben Jahre erschien Macallum's und Whitby's⁵² Arbeit, in der diese Behauptung volle Bestätigung fand.

Die Tatsache, dass bei der Reaktion des flüssigen Dibromids mit Diäthylamin prozentual mehr vom zyklischen Reaktionsprodukt entsteht, als bei der Reaktion des festen Isomeren (26,75 % gegen 11,55 %), suchten die oben erwähnten Forscher dahin zu deuten, dass das flüssige Dibromid das *cis*-Isomere sein müsste; zugunsten dieser Auffassung sprächen auch die physikalisch-chemischen Konstanten. Damit war aber die Bromadditionsreaktion noch nicht vollkommen klargestellt, sondern zwei Jahre später versuchten Farmer und seine Mitarbeiter zu beweisen, dass das flüssige Dibromid eine Mischung der 1,2- und 1,4-Additionsprodukte sei.

Leider sind analoge Fälle der *cis-trans*-Isomerie bei anderen Dienen noch weniger untersucht.

III. Polymerisation.

Ebenso widerspruchsvoll sind die Angaben über die Kinetik und die Struktur der Reaktionsprodukte bei der Polymerisation der Diene. Schon bei der Definition der Begriffe „Polymerisation“ und „Kondensation“ stossen wir auf Schwierigkeiten, denn verschiedene Autoren geben ein und derselben Reaktion verschiedene Benennungen. Im Laufe der letzten Jahre hat sich dieses Gebiet um neue Begriffe bereichert, wie z. B. „Heteropolymerisation“, „Makropolymerisation“ und „Pseudopolymerisation“; ein näheres Eingehen auf diese Begriffe und eine Kritik derselben ist im Rahmen dieser Abhandlung nicht vorgesehen, und der Verfasser begnügt sich in diesem Falle mit den Definitionen von Staudinger^{68*}.

*) Staudinger: „Polymerisationsprozesse sind . . . alle Prozesse, bei denen zwei oder mehrere Moleküle sich zu einem Produkt mit gleicher

Carothers¹³ behandelt in seiner grundlegenden Polymerisations-Arbeit die Polymerisation der Diene auf 4—5 Seiten, ohne jedoch näher auf den Mechanismus dieser Reaktionen einzugehen.

Chalmers¹⁴ versucht in seiner neuesten Arbeit über den Mechanismus der Makropolymerisationen einen mathematischen Ausdruck für die Polymerisationsreaktionen zu finden und kommt nach kritischer Durchsicht des ganzen experimentellen Materials zu einer neuen Auffassung dieser Reaktionen, zum Begriff der „Polymerisationskette“ (Polymerization-chain); dieser Vorgang besteht aus (1) einer primären Aktivierung des Monomeren und (2) einem darauf folgenden Verkettungsprozess, den die vorhandenen freien Bindungswerte an den Enden der Moleküle in allen Zwischenstadien ermöglichen.

Folgendes Schema veranschaulicht den Mechanismus dieser Reaktion:

(I) $M \longrightarrow M$ (aktiviert) verhältnismässig langsam.

(II) M (aktiviert) + $(n-1) M \longrightarrow M_n$ praktisch momentan.

Die Aktivierung des Monomeren ist eine Reaktion erster Ordnung und als solche mathematisch durch die Gleichung

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = k(a-x)$$

wiederzugeben; a = Anfangskonzentration des Monomeren, x = Anzahl der polymerisierten Monomermoleküle im Laufe der Zeit t .

Die zweite Reaktionsphase — die eigentliche Kettenbildung — kann man mathematisch folgendermassen zum Ausdruck bringen:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{II} = n \left(\frac{dx}{dt}\right)_{I} = kn(a-x) = K(a-x),$$

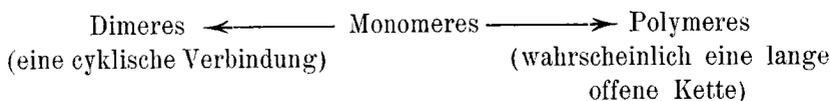
und folglich kann man den ganzen Polymerisationsprozess als *quasi*-monomolekular auffassen.

Die Polymerisationskonstante ($K \times 10^6$) für die monomolekular verlaufende Reaktion im Falle des Dimethylbutadiens errechnete Chalmers auf Grund der Wertangaben von Whitby und Crozier¹⁶ zu 0,257 bei 85° C.

Zusammensetzung, aber höherem Molekulargewicht, vereinigen“. Vgl. auch Carothers: “It is more practical and useful . . . to define polymerisation as any chemical combination of a number of similar molecules to form a single molecule” . . . “It is perhaps unnecessary to say that the questions of the composition of high polymers and the mechanism of their formation are frequently rather intricate and cannot be solved in advance by definition”.

Chalmers' Gleichungen sind für die Polymerisation der Diene nur bei Temperaturen nicht über 100°C anwendbar, da in diesem Falle die niedrigen Polymerisationsprodukte, die Dimere und Trimere, sich nur in geringen Mengen bilden, während bei Temperaturen über 100°C , wie wir unten sehen werden, die Reaktionsgeschwindigkeit des Dimerisationsprozesses rasch zunimmt und schon bei 150°C nach 12-stündigem Erhitzen doppelt soviel vom Dimeren als vom Polymeren entsteht.

Die Polymerisation des Isoprens und des Dimethylbutadiens, als Ganzes genommen, kann man als heterogen bezeichnen, da bei Temperaturen über 100°C zwei Prozesse sich parallel abwickeln:



Wäre das Dimer eine Verbindung mit offener Kette, wie es Midgley jn. und Henne⁵⁶ vermuten, so könnten wir die monomolekulare Reaktionsgleichung für den Polymerisationsprozess der Diene als Ganzes genommen anwenden.

Vaughan⁷², welcher die Wärmepolymerisation des 1,3-Butadiens bei den Temperaturen $326\text{--}436^{\circ}$ und unter verschiedenem Druck untersucht hat, fand, dass die obige Reaktion als eine bimolekulare aufzufassen sei.

Zu derselben Schlussfolgerung kam auch Gapon³⁰, welcher auf Grund der experimentellen Ergebnisse von Lebedew die Geschwindigkeits-Konstante für verschiedene Temperaturen berechnete und fand, dass $K \times 10^4$ die folgenden Werte zeigt:

Temp. $^{\circ}\text{C}$	$K \times 10^4$
110	0.505
130	2.002
150	6.641

Die Zusammensetzung des Polymerisations-Produktes bei 150° war: 77% an Dimerem und 23% an Polymerem.

Wir stoßen hier bezüglich der Struktur der Dimeren des Isoprens und des Methylisoprens auf eine strittige Frage. Einigen Forschern ist es gelungen in den Dimerisations-Produkten des Isoprens zwei Isomere zu isolieren, doch sind die Ansichten über

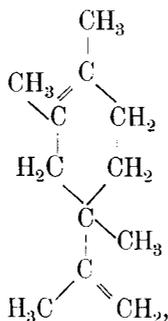
die Struktur der letzteren wiederum verschieden. So spricht Harries³³ dem einen der Isomeren die Struktur eines aliphatischen Triens zu, und zwar die eines 2,6-Dimethyl-octatriens-(1,5,7); dieselbe Formel gibt auch Ostromyslenski⁶¹ seinem bei der Polymerisation des Isoprens erhaltenen β -Myrcen. Dem anderen Dimeren des Isoprens wird eine ringförmige Struktur zugeschrieben. In der Literatur finden sich zwei Bindungsarten der beiden Moleküle des Isoprens zu einem geschlossenen Ring: 1,4—1,4-Angliederung, welche zur Bildung eines Dimethyl-cyklooctadiens führt (Harries³⁴), 1,4—1,2-Angliederung, welche drei Isomere geben könnte, und zwar Dipenten (Lebedew, Harries) mit einem p-Cumol-Kern, „Dipren“, zu den Derivaten des m-Cumols gehörig (Aschan^{1;2;3}), und endlich Dimethyl-(1,3)-äthenyl-(3)-cyklohexen-(6) (Lebedew⁴⁹)*).

Das Methylisopren bildet bei der Polymerisation nur ein Dimeres.

Unter den Polymerisationsprodukten des Isoprens und Methylisoprens ist es neueren Forschern nicht gelungen Dimere mit offener Kette in der Art des β -Myrcens von Ostromyslensky zu finden.

Wagner-Jauregg⁷⁴ gelangt bei der Wiederholung der Versuche von Harries zum Schluss, dass „der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ von Harries mit dem Dipren von O. Aschan identisch ist“.

Dalecki²² **) hat für das Diisopropenyldimere aus Analogiegründen mit Dipenten folgende Formel vorgeschlagen:

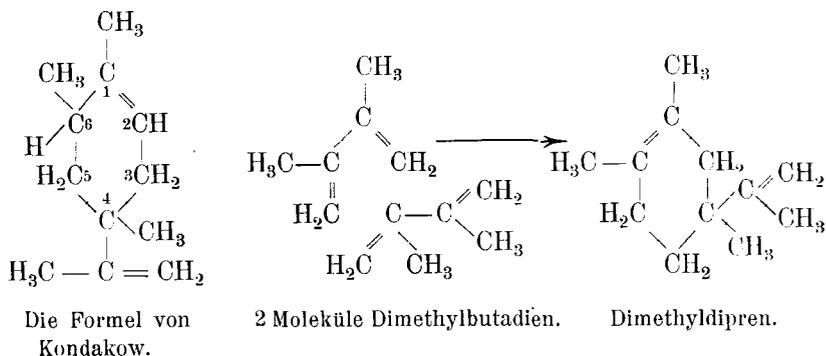


*) Kondakow⁴¹ gibt in einer Fussnote dem Dimeren des Isoprens noch eine cyclische Formel, doch enthält diese Formel einen Druckfehler (dreiwertiges C), und es bleibt unklar, was der Verfasser hat sagen wollen.

**) Aus einer Mitteilung Wagners an die Russ. Phys.-chem. Gesellschaft.

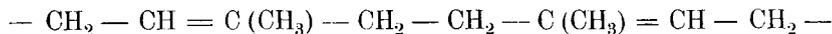
die als 1,4-Angliederung eines Dimethylbutadienmoleküls an die 1,2-Doppelbindung eines anderen Dimethylbutadienmoleküls aufzufassen ist. Kondakow⁴⁴ schreibt diesem Dimeren eine andere cyclische Formel zu, die sich von Dalecki's Formel durch eine Wanderung eines H-Atoms aus Stellung 2 in 6 unterscheidet; doch weder bei Kondakow noch bei Dalecki finden wir eine experimentelle Bestätigung der von ihnen vorgeschlagenen Formeln. Später versuchte Lebedew durch das Studium der mittels Chamäleon erhaltenen Oxydationsprodukte des Diisopropenyldimeren eine Bestätigung für Dalecki's Formel zu finden.

Aschan^{2;3} hat die Struktur der Isopren- und Methylisoprendimere erforscht und bezeichnet auf Grund seiner Studien und der Analogie mit „Dipren“ das Dimethylbutadiendimere als Dimethyldipren, welches das Sylvestrenskelett zur Grundlage hat:

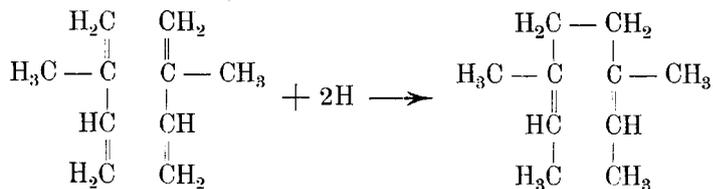


In späteren Arbeiten, die den Polymerisationsprozess des Dimethylbutadiens zum Inhalte haben, finden wir keine näheren Erörterungen über die Struktur dieses Dimeren; nur Midgley und Henne⁵⁶ sprechen vom Dimeren im Zusammenhang mit der Reduktion oder teilweisen Hydrogenisierung des Methylisoprens als von einer Verbindung mit offener Kette.

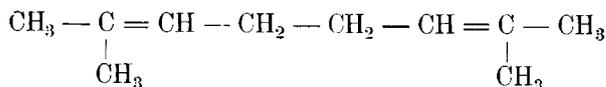
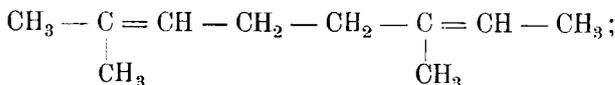
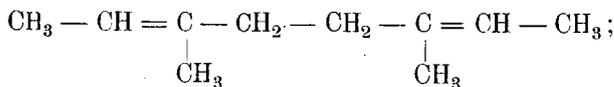
Midgley und seine Mitarbeiter führten die Polymerisation des Isoprens und des Methylisoprens in alkoholischer und NH_3 -Lösung unter dem Einfluss von Na durch, fanden im Reaktionsprodukt Dimethyloctadien (*resp.* Tetramethyloctadien) und meinen, es sei ihnen gelungen das Zwischenstadium im Entstehungsprozess des Kautschuks zu fixieren:



Midgley's Reaktion kann man aber als speziellen Fall einer 1,4-Angliederung, oder einer bimolekularen Hydrierung auffassen und nicht als Polymerisation:



Analog verläuft die Reaktion auch beim Dimethylbutadien, doch entsteht nur ein Reaktionsprodukt, im Gegensatz zu den drei bei der Hydrierung des Isoprens sich bildenden Reaktionsprodukten, d. h. allen in Frage kommenden Möglichkeiten:



IV. Fraktionierte Kristallisation des flüssigen Bromierungsproduktes und Isolierung eines neuen Dibromids des Dimethylbutadiens, mit einem Schmp. von 4°.

a. Da die Struktur des kristallinen Dibromids des Dimethylbutadiens mit einem Schmp. von 47° von Macallum und Whitby⁵² und später von Farmer²⁷ und seinen Mitarbeitern klargelegt worden ist, richtete Verfasser sein Augenmerk hauptsächlich auf die Fraktionierung des flüssigen Anteils und bemühte sich aus den erhaltenen Fraktionen reine Verbindungen zu isolieren.

Um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, wurde Dimethylbutadien unter Kühlung in Tetrachlorkohlenstofflösung bromiert. Das Lösungsmittel wurde durch Destillation bei 160 mm Druck entfernt. Zur Reinigung der Dibromide wurden die Bromierungsprodukte einer Vakuumdestillation bei 9 mm Druck unterworfen.

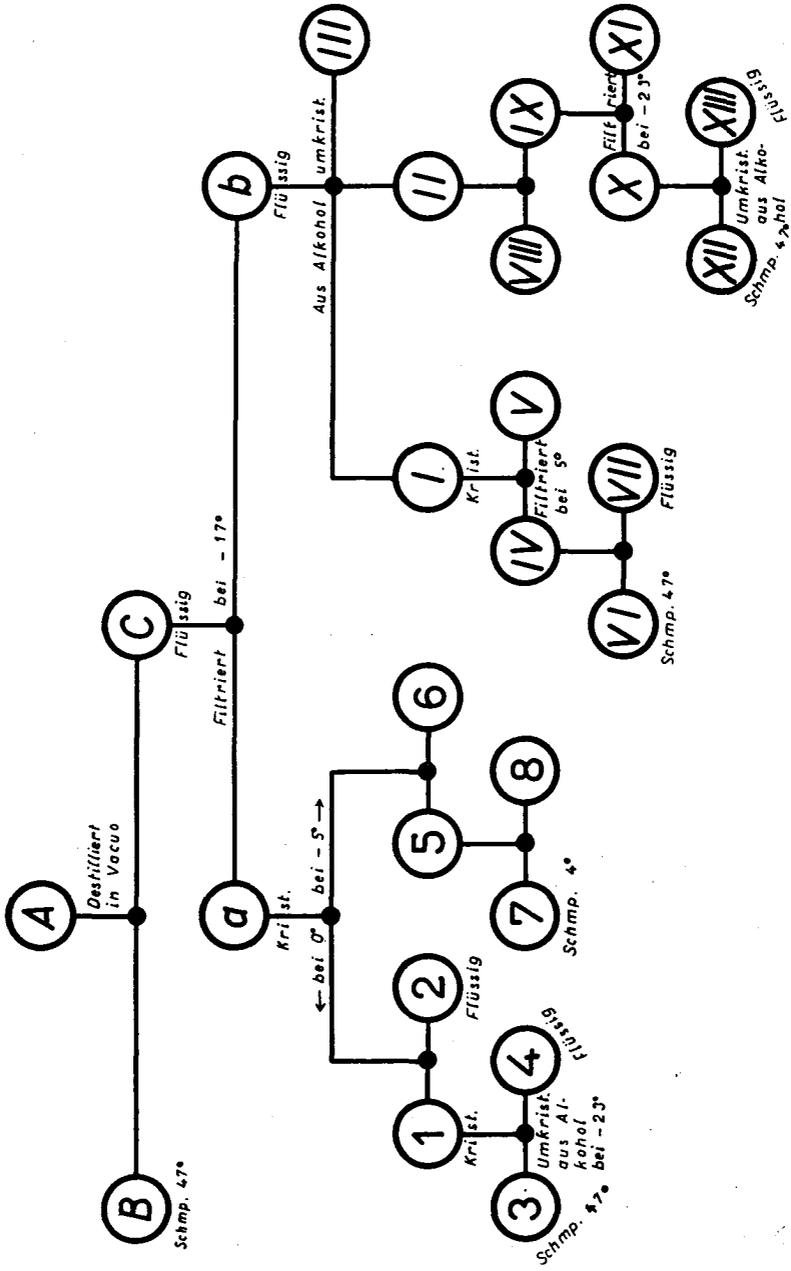


Diagramm 1. Das Schema der fraktionierten Kristallisation der Dibromide.

Es wurden zwei Fraktionen erhalten: 1) von 80° — 88° und 2) von 90° — 96° bei 9 mm Hg. Die Fraktionen wurden gekühlt, und die feste Phase von der flüssigen durch Filtration getrennt.

Um die einzelnen Komponenten der flüssigen Phase zu isolieren oder wenigstens ihre Zahl zu bestimmen, wurde eine fraktionierte Aus- und Umkristallisation aus 98° -Alkohol unter Kühlung mit flüssiger Luft durchgeführt. Das Schema der Umkristallisation ist im Diagramm 1. gegeben. Die gegenseitige Löslichkeit der Dimethylbutadiendibromide erschwert merklich eine Trennung der einzelnen Isomeren. Die nähere Analyse der Kühlungskurve führte zur Schluss-

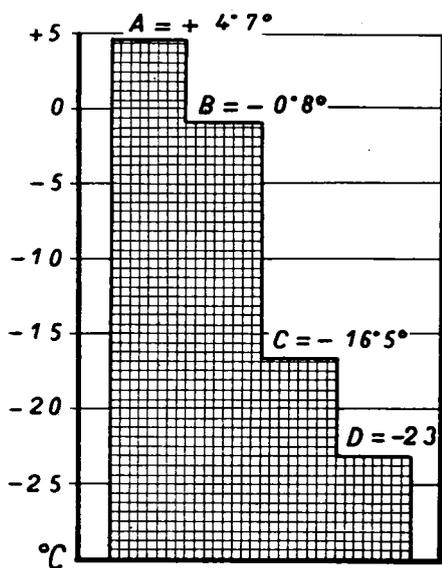


Diagramm 2. Schematische Darstellung der Kühlungskurve.

folgerung, dass das flüssige Bromierungsprodukt mehrere Isomere enthalten muss (siehe Diagramm 2).

b. Aus einer Fraktion (a) gelang es in geringen Mengen eine kristalline Verbindung mit einem Schmp. von $3,2^{\circ}$ — $3,6^{\circ}$ zu isolieren, die nach 3-fachem Umkristallisieren aus 98° -Alkohol bei $4,0^{\circ}$ — $4,1^{\circ}$ schmolz. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade im Laufe von sieben Stunden blieb diese Verbindung fast unverändert, nur ihr Schmp. sank bis $3,2^{\circ}$ und die Farbe wurde dunkelbraun. Dieses neue Dibromid wurde der Ozonisation unter-

worfen; bei der Einwirkung von Wasser auf das entstandene Ozonid erhielten wir Bromaceton, welches als Semicarbazon mit einem Schmp. von 138° — 139° identifiziert wurde. Der Mischschmelzpunkt blieb unverändert. Wegen zu geringer Menge dieser Kristalle war es nicht möglich Reaktionen zur endgültigen Klarstellung der Raumstruktur dieser Verbindung durchzuführen; man kann aber annehmen, dass wir hier das *cis*-1,4-Dibrom-2,3-dimethylbuten-(2) vor uns haben.

Das Vorhandensein des 1,2-Dibromids in der flüssigen Phase ist nicht ausgeschlossen, doch gelang es uns nicht diese Verbindung zu isolieren.

Nach der Pringsheim'schen Methode gaben die Brombestimmungen in den einzelnen Fraktionen folgende Mittelwerte: B: 66,08%; a: 66,42% und b: 66,21%. Im allgemeinen zeigen die Bromwerte, dass wir es in allen Fraktionen mit Dibromiden zu tun haben. Da das flüssige Bromierungsprodukt sich als eine Mischung der Isomeren herausgestellt hat, wird auch der Widerspruch in den Arbeiten Macallum's und Whitby's verständlich.

Da das Dibromid mit dem Schmelzpunkte von 47° nach verschiedenen früheren Angaben und nach den Erfahrungen des Verfassers, nach der Ozonisation und Zerlegung der Ozonide mit Wasser ca 80% Monobromaceton gibt, ist es zweifellos, dass wir es hier mit dem 1,4-Dibrom-2,3-dimethylbuten-(2) zu tun haben, dem wir wegen dem höheren Schmelzpunkt vorläufig die *trans*-Konfiguration zuschreiben.

Auch die anderen, flüssigen Fraktionen ergaben bei der Ozonisation ca 30% Monobromaceton. Da wir es aber hier mit Mischungen zu tun haben, in denen ausser dem Dibromid auch einige andere Additions- und Substitutionsprodukte enthalten sein dürften, so kann die Ozonisation kein genügend klares Bild geben. Die Ausbeute an 1,4-Dibromiden lässt es als zweifellos erscheinen, dass Brom sich primär an das Dimethylbutadien in der 1,4-Stellung angliedert.

V. Die Einwirkung von Mg-Metall auf das Dibromid.

Macallum und Whitby behaupten, dass bei der Einwirkung von Magnesium auf das kristalline Dibromid mit dem Schmp. von 47° in wasserfreier ätherischer Lösung nur flüssiges Dibromid entsteht.

Verfasser untersuchte die Wirkung von Mg in absoluter Aetherlösung sowohl auf das kristalline, als auch auf das flüssige Dibromid. In beiden Fällen wurde unter der Einwirkung des Magnesiums der Kohlenwasserstoff, d. h. das Dimethylbutadien, regeneriert.

Aus dem flüssigen Dibromid entsteht hier als Nebenprodukt in einer Menge von ca 3% des Ausgangsmaterials eine nach Terpen riechende Flüssigkeit, welche ungefähr bei 190°—200° siedet. Wir haben es hier, aller Wahrscheinlichkeit nach, mit einem Polymerisationsprodukt des Dimethylbutadiens zu tun.

Es werden folglich aus den 1,4-Dibromiden, die bei der Bromierung des Dimethylbutadiens entstehen, unter der Einwirkung des Magnesiums die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe regeneriert. So-

wohl die Angliederung, als auch die Dehalogenisierung gehen in der 1,4-Stellung vor sich, ohne Bildung von cyklischen Verbindungen, wenigstens beim *trans*-Isomeren. Es ist möglich, dass das flüssige Polymere (Dimere), das als Nebenprodukt auftritt, aus dem regenerierten Dimethylbutadien durch Einwirkung des Mg entsteht, denn es bildet sich, wie der Versuch zeigt, beim Kochen des frisch über Natrium destillierten Dimethylbutadiens mit Mg auf dem Wasserbade im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stunden ca 5% desselben öligen Produktes.

VI. Bromierung der Dibromide: Tetrabromide.

Kondakow erhielt bei der Bromierung des kristallinen und des flüssigen Dibromids ein und dasselbe Tetrabromid mit einem Schmp. von 137° : theoretisch müssten Tetrabromide aus verschiedenen Raumisomeren verschiedene Eigenschaften aufweisen.

Da das bei Zimmertemperatur flüssige Produkt der partiellen Bromierung als Gemisch anzusehen ist, kann es nicht wundernehmen, dass Kondakow aus dem flüssigen Produkt ein Tetrabromid mit einem Schmp. von 137° erhielt; dabei erwähnt er die Ausbeuten nicht. — Zur Beantwortung dieser Frage bromierte Verfasser in einer Schwefelkohlenstofflösung das kristalline Dibromid mit dem Schmp. von 47° und das flüssige Produkt, das nach Abtrennung der Kristalle erhalten wurde. Die Bromierung des *trans*-Isomeren verläuft glatt, während bei der Bromierung des flüssigen Gemisches bei der Reaktion, selbst bei starker Kühlung, eine heftige HBr-Entwicklung stattfindet; dies hat zur Folge, dass man im Endresultat ein Gemisch von Additions- und Substitutionsprodukten erhält. Die Ausbeute an Kristallen mit einem Schmp. von $135\cdot 2^{\circ}$ ist nicht gross. Es gelang nicht ein anderes Tetrabromid in reinem Zustande aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren.

VII. Ungesättigte Glykole und Ester aus den Dibromiden des Dimethylbutadiens.

Die ungesättigten Dibromide greifen die Augen heftig an und rufen Tränenfluss hervor, weshalb das Arbeiten mit ihnen äusserst unangenehm ist. Zur Gewinnung weiterer Daten über die Zusammensetzung des flüssigen Dibromids wurden daher aus den Bromiden mit Silberacetat die entsprechenden Glykole und essigsäuren Ester hergestellt, mit denen das Arbeiten bei weitem bequemer ist.

Die Siedekurven der Esterifizierungsprodukte sind im Diagramm 3 gegeben. Wie man aus den Siedekurven entnehmen kann, ist bei der Einwirkung des Silberacetats sowohl auf das feste, als auch auf das flüssige Dibromid, ein Gemisch von Mono- und Diacetat entstanden, in welchem das Monoacetat vorherrscht.

Die Eigenschaften der Mono- und Diacetate sind in der Tabelle 1 gegeben. Diese Acetate sind Flüssigkeiten mit einem schwachen, angenehmen Geruch und spezifisch schwerer als Wasser.

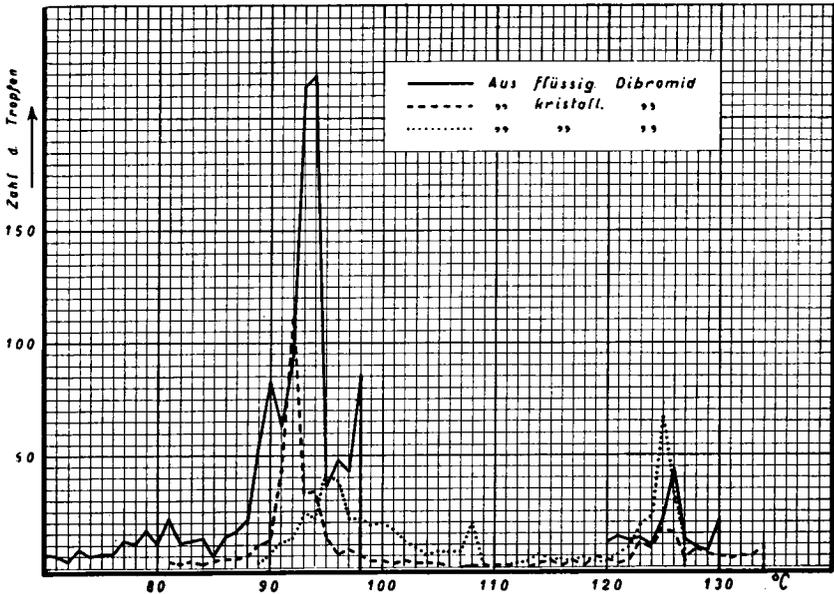


Diagramm 3. Die Siedekurven der Esterifizierungsprodukte; P = 9 mm.

Bemerkenswert ist, dass (1) trotz eines Überschusses an Essigsäure in grosser Menge Monoacetat entsteht, und (2), dass die Siedekurven der Ester aus dem festen und flüssigen Produkt fast zusammenfallen (Diagramm 3).

VIII. Oxydation des 2,3-Dimethylbuten-(2)-diols-(1,4).

Zur Darstellung der ungesättigten Glykole verseifen wir die Ester mit Natriummethylat. Das aus dem Dibromid (Schmp. 47°) gewonnene Glykol siedet bei 85·0° — 85·5° unter 8 mm Druck; $d_4^{20} = 1.0017$; $n_D^{20} = 1.46668$.

Die Eigenschaften der erhaltenen Glykole haben wir nicht

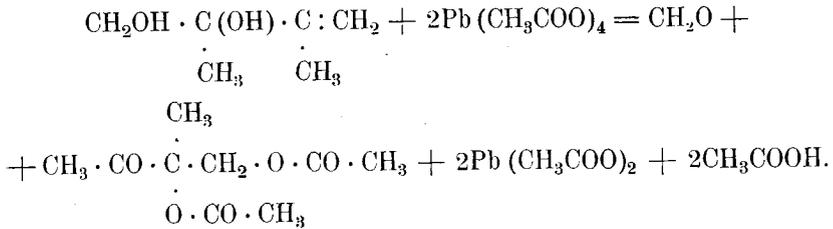
TABELLE 1.

Die Eigenschaften der ungesättigten Glykole und der essigsauren Ester aus den Dibromiden des Isoprens und Methylisoprens.

Formeln	Aus Isopren (nach Shepard und Johnson) ⁶⁶		Aus Dimethylbutadien			
	Sdp. °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Sdp. °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
1. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	130—135 / 12 mm	1.0434	1.4815	—	—	—
2. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	—	—	—	85.0—85.5 / 8 mm	1.0017	1.46668
3. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CO} - \text{CH}_3 \quad \text{CO} - \text{CH}_3 \end{array}$	120.5—122.5 / 10 mm	1.0703	1.4494	—	—	—
4. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$	—	—	—	91—92 / 9 mm	1.028	1.4492
5. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \quad \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	—	—	—	124.0—125.5 / 9 mm	1.076	1.4577

näher untersucht, sondern benutzten diese Verbindungen lediglich zur Bestimmung der Angliederungslage, wobei wir hofften das beim Ozonabbau der Dibromide gesammelte Material durch diese ergänzenden Angaben zu vervollständigen.

Die Glykole wurden mit Bleitetraacetat nach der Methode von Griegee²¹ oxydiert. Wenn die Bromangliederung in der 1,2-Stellung vor sich ginge, hätten wir als Oxydationsprodukt Formaldehyd erhalten müssen:



Es ist zu bemerken, dass $\text{Pb}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4$ mit gesättigten 1,4-Glykolen überhaupt nicht reagiert.

Zur Vermeidung einer zu starken Erwärmung wurde der Kolben mit Wasser gekühlt. Die Oxydation dauerte 15—100 Stunden.

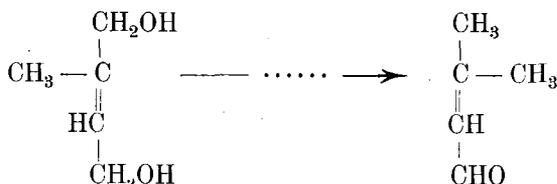
Zur Zerlegung des $\text{Pb}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4$ -Überschusses wurden Na_2SO_3 , Zn und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ benutzt, am häufigsten letzterer Stoff.

Zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd wurde Dimethyldihydroresorcin (Meton) benutzt, wobei die Angaben von Jonescu und Bodea⁴⁰ berücksichtigt wurden.

Da sich die 1,2-Additionsprodukte nur in der flüssigen Dibromid-Phase befinden können, wurden die Oxydationsversuche mit dem Glykol aus Fraktion XI begonnen, das eine unerwartet hohe Ausbeute an Formaldehyd gab, 44,7% der 1,2-Verbindung entsprechend. Zur Kontrolle oxydierten wir nach derselben Methode auch ein aus dem festen Dibromid erhaltenes Glykol, dessen Konstitution keinen Zweifel darüber aufkommen liess, dass es sich um eine 1,4-Verbindung handelt. Dieselbe Methode gab auch hier als Oxydationsprodukt in bedeutender Menge Formaldehyd. Daraus schlossen wir, dass die Oxydation mit $\text{Pb}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4$ zur Bestimmung der Konstitution der ungesättigten Glykole nicht geeignet sei und unterbrachen deshalb die Versuche in dieser Richtung.

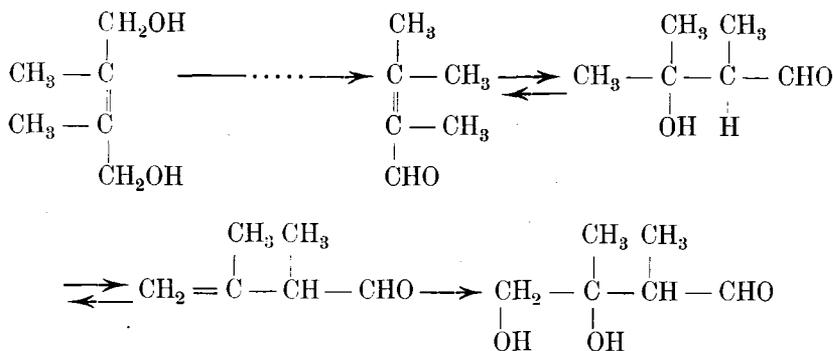
Beim Studium der Einwirkung wasserentziehender Reagentien auf das aus dem Isoprendibromid gewonnene Glykol, fanden

Shepard und Johnson⁶⁶ in den Reaktionsprodukten Tiglinaldehyd:



Sie glauben, dass hier eine 1,4-Umlagerung stattfindet.

Aus Analogiegründen erscheint die Möglichkeit einer ähnlichen Umgruppierung auch bei den ungesättigten, aus Methylisoprenidibromiden erhaltenen 1,4-Glykolen zulässig; des weiteren vermuten wir bei den ungesättigten Aldehyden dieselbe Isomerisationsmöglichkeit, wie bei den ungesättigten Säuren*). Aus diesen Gründen glauben wir, dass das nachfolgende Schema die Entstehung des Formaldehyds bei der Oxydation der obenerwähnten Glykole zum Ausdruck bringen dürfte:



Es ist wahrscheinlich, dass wir es mit einem Gleichgewicht zu tun haben, das unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln sich von links nach rechts verschiebt.

Beim Vergleich der beiden Siedekurven der aus den festen und flüssigen Bromiden gewonnenen Ester fällt, wie schon erwähnt wurde, eine überraschende Ähnlichkeit dieser Kurven auf. Als Ursache könnte hier die Isomerisation der ungesättigten Ester beim Erwärmen in Betracht gezogen werden, oder aber der Umstand,

*) Vgl. Karrer, P.: Lehrbuch der organischen Chemie, 3 Aufl. (1933), S. 202.

dass nur unbedeutende Mengen vom *cis*-Isomeren und den anderen Isomeren, falls solche überhaupt in Frage kommen, vorhanden sind.

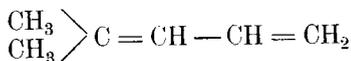
IX. Autoxydation des Dimethylbutadiens im Vergleich mit anderen Diolefinen.

Zur Untersuchung der Autoxydation dienten folgende Verbindungen: a. Hexadien-(1,5) mit isolierten Doppelbindungen, b. Hexadien-(2,4), c. 2-Methylpentadien-(2,4) und d. 2,3-Dimethylbutadien-(1,3). Die drei letzten enthalten konjugierte Doppelbindungen und können für Dimethylderivate des Butadiens-(1,3) angesehen werden.



Hexadien-(2,4) oder 1,4-Dimethyl-
butadien

2,3-Dimethylbutadien



2-Methylpentadien-(2,4) oder 1,1'-Dimethylbutadien.

Diese Betrachtungsweise ermöglicht einen Überblick über den Einfluss der substituierenden Gruppen auf die Reaktion.

Die Sauerstoffabsorption wurde mit einem in Quecksilber gestellten Eudiometer gemessen. Zu Beginn des Versuchs wurde eine gewogene Substanzmenge auf den Quecksilberspiegel im Eudiometer gebracht und danach das Eudiometer mit Sauerstoff so weit gefüllt, dass der Stand des Quecksilber-Meniskus gut ablesbar war.

Die Ablesungen wurden anfangs alle 2 bis 4 Stunden vorgenommen, späterhin einmal am Tage. Die Raumtemperatur schwankte von 20° bis 26°, und einer Einwirkung des direkten Sonnenlichts war vorgebeugt.

Bei den Eudiometerversuchen musste mehrfach Sauerstoff nachgefüllt werden. Parallel mit diesen Versuchen wurden andere mit Diolefinen und Luft durchgeführt. Während der Versuchsdauer wurden sorgfältige Notierungen der Lufttemperatur am Eudiometer und des Barometerstandes gemacht.

Bereits in den ersten Wochen ergab sich die interessante Tatsache, dass Diolefine wie Hexadien-(1,5) (Diallyl) mit isolierten Doppelbindungen keinen Sauerstoff absorbieren. Selbst in 3 Monaten war keine Absorption zu beobachten, auch die Farbe des Diallyls hatte sich nicht verän-

dert. Im Gegensatz zu F. Cortese¹⁷, der beim Aufbewahren von Diallyl das Auftreten einer gelblichen, viskosen Flüssigkeit beobachtet hat, konnte der Verfasser bei seinen Versuchen, die vom 12. März bis 20. Juli 1928 dauerten, beim Aufbewahren von Diallyl keine Verharzungserscheinungen bemerken. Dagegen zeigten alle drei Olefine mit konjugierten Doppelbindungen eine verhältnismässig lebhaftere Sauerstoffabsorption.

Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, beträgt die vom Hexadien-(2,4) absorbierte Sauerstoffmenge 276 ccm oder 0,3944 g, was 46,55 % des für die Oxydation angewandten Diolefins und 31,77 % des erhaltenen Oxydationsproduktes entspricht.

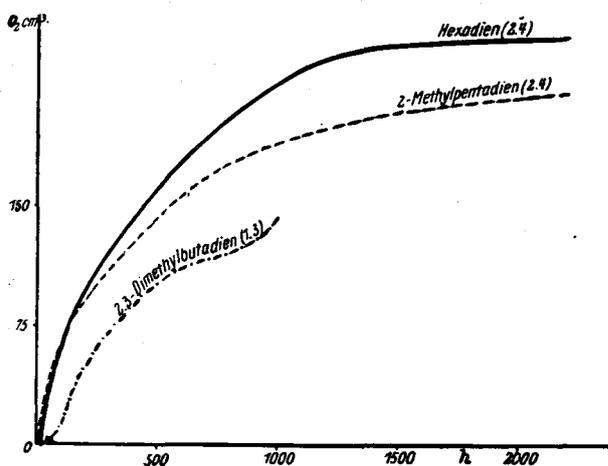


Diagramm 4. Vergleichende Zusammenstellung der Autoxydationsgeschwindigkeiten der Diolefine.

Das Methylpentadien absorbierte 248 ccm oder 38,8% vom Gewicht des Diolefins, oder 27,97% des Oxydationsproduktes.

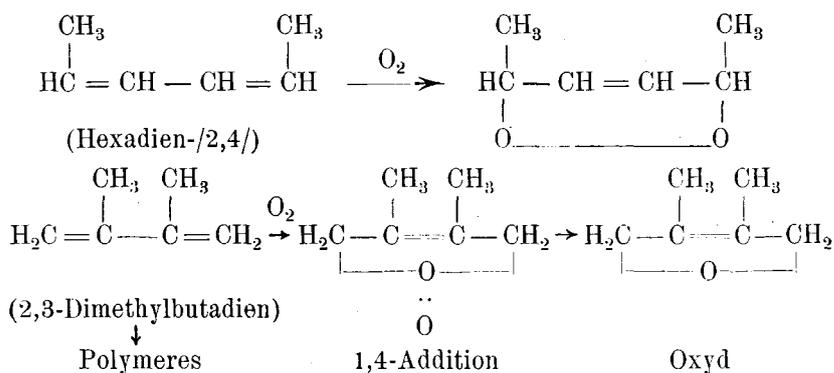
Das 2,3-Dimethylbutadien absorbierte schliesslich bloss 182 ccm = 0,2604 g Sauerstoff, was 24,06% des Kohlenwasserstoffgewichtes oder 17,87% des Oxydationsproduktes ausmacht.

Die Resultate der Mikroelementaranalysen der Oxydationsprodukte finden sich in Tabelle 6 im experimentellen Teil.

Zu den Versuchen waren 0,8472 g Hexadien-(2,4) = 1/103 Mol., 0,9351 g 2-Methylpentadien = 1/88 Mol. und 1,0820 g 2,3-Dimethylbutadien oder ca 1/76 Mol. angewandt worden. Im Diagramm 4 sind die Stoffmengen und entsprechend auch die absorbierten Sauerstoffmengen auf 1/103 Mol. reduziert.

Infolge der Oxydation waren die wasserhellen beweglichen Flüssigkeiten viskos geworden: die Oxydationsprodukte der 2-Methylpentadien und Hexadien-(2,4) ähneln sehr den flüssigen Harzen, die in Krack-Benzinen beim Stehen an der Luft auftreten; es sind bernsteingelbe, syrupartige Flüssigkeiten, während das Oxydationsprodukt von Dimethylbutadien eine schwärzlich-braune viskose Flüssigkeit darstellt. Die schwärzlich-braune Färbung scheint in diesem Falle durch sekundäre Reaktionen veranlasst zu sein, denn die Oxydations- resp. Polymerisationsprodukte, welche man durch Aufbewahren von Dimethylbutadien in Ligroinlösung erhält, sind ebenso bernsteingelb wie die im Hexadien-(2,4) entstandenen.

Die Autoxydationsversuche ergaben die interessante Tatsache, dass das Hexadien-(2,4) und das 2-Methylpentadien-(2,4) nur ein Molekül Sauerstoff absorbieren; $C_6H_{10}O_2$ enthält 28,05% Sauerstoff. Das 2,3-Dimethylbutadien absorbierte bloss ein Atom Sauerstoff; $C_6H_{10}O$ enthält — 16,31% Sauerstoff. Im ersten Falle kommt auf eine Doppelbindung ein Atom Sauerstoff, dem entsprechend, was Chatterji und Finch¹⁵ für die Sauerstoffabsorption des Leinöls nachwiesen. Bei der Oxydation von Amylenen konstatierte C. Engler²⁶ die Bindung von zwei Sauerstoffatomen mit einer Doppelbindung. Gemäss der Hypothese von Staudinger⁷⁰ addiert sich der Sauerstoff an Doppelbindungen als molekularer Sauerstoff bei nachfolgender Umlagerung zum Peroxyd. Im Falle des Hexadiens-(2,4) und 2-Methylpentadiens-(2,4) kann dieselbe Hypothese angewandt werden, allerdings bei Annahme einer Addition der Sauerstoffmolekel in 1,4-Stellung.



Zwecks Erlangung ergänzender Angaben über den Reaktionsmechanismus der Autoxydation von Diolefinen wurden die Molekular-

gewichte der Oxydationsprodukte bestimmt. Hierbei erwies es sich, dass die Natur des Lösungsmittels und die Stoffkonzentration einen grossen Einfluss auf die Molekulargewichtsbestimmung ausüben.

Die gleichzeitig mit der Autoxydation eintretende Polymerisation kann hier in zweierlei Weise verlaufen: Polymerisation des Monomeren oder des Oxyds bzw. Peroxyds. Es erscheint wahrscheinlich, dass im Falle der beiden ersten Kohlenwasserstoffe, und zwar des Hexadiens-(2,4) und 2-Methylpentadiens-(2,4), in der ersten Oxydationsperiode Oxydation vorherrscht, während in der zweiten Periode die Polymerisation stattfindet. Beim Dimethylbutadien, wo die Induktionsperiode verhältnismässig lang ist, scheint die Reaktion anders zu verlaufen. Zur Klärung des Reaktionsmechanismus wären weitere Daten notwendig. Zusammenfassend sehen wir, dass die relative Stellung der doppelten Bindungen in der Kette, wie auch die Stellung der substituierenden Gruppen in den Molekeln, die Sauerstoffabsorption merklich beeinflussen.*)

X. Polymerisation des Dimethylbutadiens.

Im Zusammenhang mit den Versuchen künstlichen Kautschuk aus Butadienkohlenwasserstoffen herzustellen, haben viele Forscher auch die Polymerisation des Dimethylbutadiens untersucht.

Dimethylbutadien polymerisiert sich langsam schon beim Stehen im Lichte bei gewöhnlicher Temperatur, schnell aber 1) beim Erwärmen, 2) unter hohem Druck und 3) bei der Einwirkung von Katalysatoren. Während Katalysatoren und hoher Druck bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich zu einem halbfesten, kautschukähnlichen Stoff führen, der aus Verbindungen mit hohem Molekulargewicht zusammengesetzt ist, entsteht bei Temperaturen von 100°—300° ein Stoff von syrupartiger Konsistenz, der in grossen Mengen Dimere enthält.

Da die Erforschung der Struktur des Dimeren ein Streiflicht auch auf den Mechanismus der Additionsreaktionen des Dimethylbutadiens werfen könnte, wählte Verfasser Wärme als Polymerisationsmittel. Schon Lebedew, Whitby u. a. haben früher die Wärmepolymerisation des Dimethylbutadiens untersucht und sich bemüht, auch die Struktur des Dimeren aufzuklären.

*) Über die Analogie zwischen der Autoxydation von Diolefinen und der Bildung flüssiger Harze in Crack-Benzinen ist schon an anderer Stelle berichtet worden ⁴².

Da des Verfassers Interesse sich auf die Darstellung des Dimeren beschränkte, suchte er nach den günstigsten Bedingungen für die Dimerisation in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

a) Gang und Ausführung der Polymerisations-Versuche durch Wärme.

Zuerst führten wir die Versuche in zugeschmolzenen Pyrex-Röhren aus und erwärmten die Röhren im Ölbad; später benutzten wir Jenaer Glasröhren, 12 cm lang und 18 mm im Lumen, und erwärmten im Autoklav. Eine geringe Menge von Aceton im Autoklav sorgte für Gegendruck. Der Autoklav wurde im Ölbad erwärmt. Die Wärmepolymerisationsversuche führten wir bei 100°, 125°, 150°, 175° und 200° aus; die Dauer der Versuche variierte von 3—18 Stunden, bei einigen Versuchen sogar 60 Stunden. In einer Serie von Kontrollversuchen bei 150° stellten wir die Pyrex-Röhren in den schon angeheizten elektrischen Ofen, um den Einfluss der Vorwärmungsperiode zu vermeiden.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tabellen 8—12 und den Diagrammen 5 und 6 zusammengefasst, wobei nur die Hauptperiode der Reaktion berücksichtigt wurde. Als Korrektur müsste man die Vorwärmung bis zur verlangten Temperatur in Rechnung bringen, ebenso auch die Abkühlungsperiode.

Die Resultate werden in geringem Masse auch durch den Verlust an Dimethylbutadien und dem Dimeren beeinflusst, der durch die Flüchtigkeit dieser Stoffe bedingt ist; der unveränderte Kohlenwasserstoff wurde zum grösseren Teil im Stickstoffstrom unter gewöhnlichem Druck bis 70°, der Rest unter vermindertem Druck abdestilliert.

Die bei gleichen Temperaturbedingungen und gleicher Zeitdauer ausgeführten Versuche zeigten, dass die Gegenwart von Katalysatoren und auch das Glas den Gang der Polymerisation beeinflussen. Wenn man als Kri-

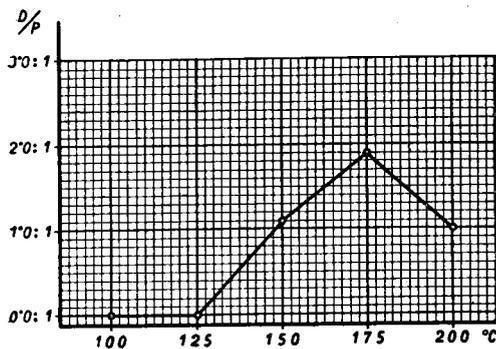


Diagramm nr. 5.
Verhältnis von Dimerem zum Polymerem
als Funktion der Temperatur.

terium des Polymerisationsgrades die Kontraktion benutzt, welche der Polymerisation fast proportional ist, so zeigt sich, dass bei der Polymerisation in gewöhnlichem Glase, bei 135° — 138° im Laufe von $56\frac{1}{2}$ Stunden, die Kontraktion der Flüssigkeit (nach Abkühlung) $15,7\%$ beträgt; der unter sonst gleichen Bedingungen, aber im Pyrex-Rohr durchgeführte Versuch zeigte eine Kontraktion von nur $12,7\%$. Folglich beschleunigt die Glasalkalität die Polymerisation. Noch deutlicher zeigt sich der Einfluss einiger Tropfen Piperidin auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Bei 135° im Laufe von $64\frac{1}{2}$ Stunden wurde in Pyrex-Glas ohne Katalysator eine Kontraktion von $11,5\%$ gemessen, einer

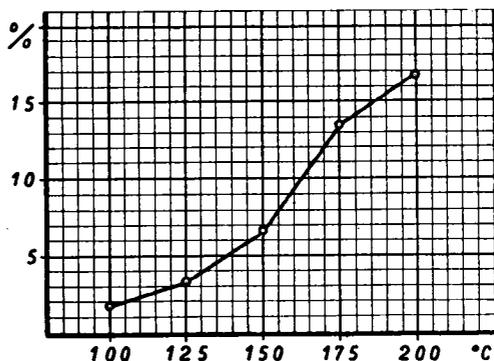


Diagramm nr. 6.
Kontraktion als Funktion der Temperatur.
Zeit: 6 Stunden.

Polymerisation von etwa 70% des Stoffes entsprechend; in Gegenwart von Piperidin aber — eine Kontraktion von 18% .

b) Das Polymerisationsprodukt war bei allen Versuchen eine farblose, syrupartige Flüssigkeit. Das Polymere löst sich in Chloroform und Benzol. Nach längerem Stehen in Pyrex-Röhren wird das Polymerisationsprodukt gelatinös-fest; zu Beginn dieses Prozesses erscheinen einzelne farblose Gelatineflocken, die mit der Zeit die ganze Flüssigkeit zum Gerinnen bringen. Die Umwandlung der einzelnen, bei 150° aus Dimethylbutadien entstandenen Polymerisationsprodukte zu einem kautschukähnlichen Stoff, erforderte bei Zimmertemperatur im Dunkeln eine Zeitdauer von 4 Jahren. Das im Mai 1928 polymerisierte Produkt des Dimethylbutadiens (bei 150° ; 30 St.) war anfänglich eine glyzerinähnliche viskose Flüssigkeit; im März 1931 bemerkten wir einen weissen gelatinösen Niederschlag von ungefähr 1,5 cm Stärke in einer 6 cm hohen Flüssigkeitsschicht; im April 1932 hatte sich die ganze Flüssigkeit in eine weisse, kautschukähnliche Masse verwandelt.

XI. Eigenschaften und Struktur des Dimeren des Dimethylbutadiens.

a) In dem bei der Polymerisation des Dimethylbutadiens entstehenden Reaktionsprodukt interessierte die älteren Forscher nur ein kautschukähnliches Polymerisat mit hohem Molekulargewicht, wobei man den niedriger siedenden Teil als „Vorlauf“ beiseite liess; diesen bezeichnet Harries als eine „terpenähnliche Verbindung“ ohne ihre Eigenschaften näher zu beschreiben. Lebedew widmete den niedriger siedenden Fraktionen mehr Aufmerksamkeit; er versuchte auch die Struktur des Dimeren des Dimethylbutadiens zu bestimmen. Nach Lebedew zeigt das Dimere folgende Konstanten:

$$\text{Sdp}_{18} : 85^{\circ}; \text{Sdp}_{750} : 205^{\circ}; d_4^{20} = 0.8597; n_D = 1.48074.$$

Bei der Destillation grösserer Mengen des Dimeren fanden wir in den angegebenen Versuchen folgende Konstanten:

$$\text{Sdp}_9 : 75.6^{\circ} - 76.0^{\circ}; d_4^{20} = 0.8592; n_D = 1.48107.$$

In der Tabelle 2 sind die von verschiedenen Verfassern angegebenen physikalischen Konstanten des Dimeren von Dimethylbutadien zusammengefasst; es sei erwähnt, dass Richard das Dimere nicht durch Polymerisation des Monomeren, sondern auf dem Wege der pyrogenetischen Spaltung des Polymeren erhalten hat.

TABELLE 2.
Eigenschaften des Dimeren des Dimethylbutadiens.

Verfasser	Sdp. °C	Sp. Gew. d	n _D
1. Kogerman	{ 75.6—76.0/9 mm 205—206/738.4 mm	0.8592 (20°) —	1.48107 (20°) —
2. Aschan's Dimethyl- dipren	{ 87.8—88.3/12 mm 200.5—201.5/760 mm	0.8535 (20°) —	1.47915 (20°) —
3. Dalecki	{ 203.5—205.5/748.9 mm 85/18 mm	0.8628 (19°) }	— 1.48074
4. Lebedew	{ 205/750 mm 205/760 mm	0.8597 (20°) —	1.48074 1.47786 (25°)
5. Richards	{ ca 80/10 mm 198—200/748 mm	— —	1.4775 (25°) 1.4799 (21°)
6. Whitby und Crozier			

b) Die Ozonisierung des Dimeren.

Die Ozonisierung des Dimeren verläuft glatt. Nach der Spaltung wurde sowohl die entstandene ölige, viskose Flüssigkeit, als

auch die wässrige Lösung untersucht. Die wässrige Lösung wirkt stark reduzierend und es wurde qualitativ in derselben Formaldehyd nachgewiesen.

Die ölige Flüssigkeit gibt in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin keinen kristallinen Niederschlag, den man aber zu erwarten hätte, falls das Dimere ein Derivat des Cyklooctadiens wäre, da dann bei der Ozonolyse Acetylaceton entstehen müsste; es gelang also nicht letzteres nachzuweisen. Es ist somit in diesem Falle das Vorhandensein des Cyklooctadienskelettes ausgeschlossen.

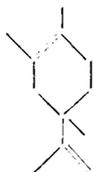
c) Dehydrierung des Dimeren mit Selen.

Diese Dehydrierung wurde in einem schwerschmelzbaren Glase bei 350° nach der Methode von Diels^{24; 25} vorgenommen. Nach Entfernung des Selenüberschusses und des Selenwasserstoffes wurde das Dehydrierungsprodukt fraktioniert und die grösste Fraktion, die bei 168° — 172° destillierte, nach der Methode von Schulze⁶⁵ mit KMnO_4 oxydiert.

Das Oxydationsprodukt wurde aus Aether umkristallisiert und zeigte dann einen Schmp. von 217° — 218° . Der Mischschmelzpunkt mit Trimellitsäure lag bei 218° — 219° . Der oxydierte Kohlenwasserstoff war somit Pseudocumol, womit auch die beobachteten Werte für die Dichte und den Brechungsindex übereinstimmen. (Vergl. Tabelle 16.)

Bei wiederholten Versuchen zeigte es sich, dass die Dehydrierung auch bei tieferen Temperaturen, und zwar bei 320° — 330° , glatt verläuft.

Auf Grund der Ergebnisse der Ozonisation und der Dehydrierung muss man für das Dimethylbutadiendimere nachfolgende Strukturformel annehmen:



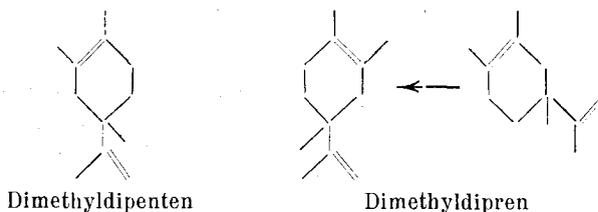
Der Dimerisationsprozess ist somit als 1,4—1,2-Verbindung zweier Dimethylbutadienmoleküle aufzufassen.

Bei der Dehydrierung mit Se wird, wie zu erwarten war, unter Aromatisierung des Ringes die Isopropylengruppe abgespalten. Unter

den Reaktionsprodukten findet man neben Pseudocumol jedoch auch eine tiefer siedende Fraktion, die sehr wahrscheinlich ein Gemisch von Xylolen darstellt.

Die Formel von Dalecki u. Lebedew findet durch unsere Versuche somit eine Bestätigung.

In Anbetracht der symmetrischen Bauart des Moleküls von Dimethylbutadien ist der Streit darüber, ob sein Dimeres zum Typus des Dipentens (mit einem p-Cumol-Kern) oder des Dimethyldiprens (mit einem m-Cumol-Kern) gehöre, völlig gegenstandslos, da die beiden Formeln in Wirklichkeit identisch sind.



Nur im Falle des unsymmetrischen Isoprens kann die Frage bezüglich des Terpentyps entstehen. Eine Veröffentlichung von Whitby und Crozier verdient hier erwähnt zu werden, in der sie ein „Dipren“-Produkt beschreiben, welches durch einen $4\frac{1}{2}$ -jährigen Polymerisationsprozess des Isoprens bei Zimmertemperatur erhalten wurde, und das nach seinen Eigenschaften Aschan's „Dipren“ ähnlich ist. Whitby und Crozier fanden in dem eben erwähnten Präparat Dipenten, das sie in Form des Tetrabromids identifizierten; zur endgültigen Klärung der Struktur des Diprens sind noch ergänzende Versuche nötig.

Anhang.

Die Verbrennungswärme des 2,3-Dimethylbutadiens und seines Dimeren. Die Bestimmung der Verbrennungswärme der niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe ist mit Schwierigkeiten verbunden; wahrscheinlich findet man deshalb in der Literatur wenig Angaben über die thermischen Eigenschaften dieser Verbindungen.

Auf Grund einer mehrjährigen Erfahrung in der Bestimmung der Verbrennungswärmen der leichten Benzine, gelang es eine Methode restloser Verbrennung niedrig siedender Kohlenwasserstoffe auszuarbeiten. Diese Methode gibt gut vergleichbare Resultate.

Als Mittelwert für die Verbrennungswärme des 2,3-Dimethylbutadiens erhielten wir aus 10 Versuchen 11080 cal/gr, was 909 K cal/Mol entspricht.

Unter denselben Versuchsbedingungen wurde für das Hexadien-(1,5) eine um 175 cal grössere Verbrennungswärme gemessen, d. h. 11255 cal/gr. Die von uns für das Diallyl (Hexadien-1,5) ermittelte Verbrennungswärme von 923,7 Kcal je Mol liegt zwischen dem früher von Thomson³⁸ (für das Diallyl im gasförmigen Zustande) angegebenen Wert von 928,1 Kcal je Mol und dem von Kharasch³⁸ gefundenen von 916 Kcal je Mol. Für die Verbrennungswärme des Hexadiens-(2,4) finden wir in der Literatur einen Wert von 886 Kcal je Mol.

Demnach sind die Verbrennungswärmen der Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen in der Regel kleiner, als diejenigen der Diallylreihe. Es sei in diesem Zusammenhange auf die Vorstellung von H ü c k e l³⁶, dass in Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen die Elektronen „zusammengedrückt“ sind, hingewiesen.

Der Mittelwert für die Verbrennungswärme des Dimeren des Dimethylbutadiens mit 11073 cal/gr kommt demjenigen des Monomeren sehr nahe, aber auf 1 Mol berechnet erhalten wir hier einen Wert von 1817 Kcal je Mol. Für das Dipenten (Limonen) sind 1464 Kcal je Mol als Mittelwert anzunehmen; addieren wir zu dieser Grösse die mittlere Verbrennungswärme zweier Methylgruppen (errechnet aus den Verbrennungswärmen des Aethans und der Methylgruppen in den Seitenketten aliphatischer Kohlenwasserstoffe: $\frac{368 + 316}{2} = 342$, also 342 Kcal/Mol), so erhalten wir 1806 Kcal/Mol, was der gefundenen Grösse sehr nahe kommt.

C. Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Dimethylbutadiens aus Pinakon.

Das Pinakon gewannen wir durch Entwässern des Pinakonhydrates durch Erwärmen (bis 110°) in einem Kolben, der mit einem hohen Vigreux-Deflegmator versehen war; das Wasser wurde bis 110° abdestilliert, im Kolben verblieb wasserfreies Pinakon.⁵⁸

Zur Pinakonhydratgewinnung wurde trockenes Aceton mit Magnesium in einer Benzollösung in Gegenwart von HgCl_2 reduziert. Die mittlere Ausbeute an Pinakonhydrat, auf Magnesium berechnet, war ca 45 %.

In einen Liter-Rundkolben, der mit einem hohen Rückflusskühler (dessen oberes Ende mit einem CaCl_2 -Rohr verbunden wurde) und einem Scheidetrichter versehen war, brachten wir 40 g Magnesiumspäne und 400 ccm trockenen Benzols; in den Scheidetrichter wurde eine wasserfreie Acetonlösung von 45 g HgCl_2 gegossen. Die Sublimatlösung liessen wir langsam zum Benzol im Kolben fließen; das erste Reaktionsstadium verlief meistens stürmisch, und der Kolben musste von aussen mit Wasser gekühlt werden; nach Beendigung der stürmischen Reaktionsphase wurde durch den Scheidetrichter ein Gemisch von 100 g Aceton und 100 ccm Benzol in den Kolben hinzugegeben.

Während der Reaktion schwillt das Magnesiumpinakolat an und nimmt einen grossen Teil des Kolbenvolumens ein. Dieser Stoff wurde durch Schütteln des Kolbens zerkleinert und darauf etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Zwecks Spaltung des Pinakolats fügten wir zum Kolbeninhalte etwa 100 ccm Wasser hinzu und erwärmten von neuem auf dem Wasserbade ca 2 Stunden lang; darauf wurde das Reaktionsgemisch bis auf 40° — 50° abgekühlt und filtriert; der abfiltrierte feste Stoff wurde wieder in den Kolben getan, 250—260 ccm Benzol zugegeben, eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt und die Lösung abfiltriert.

Die beiden Filtrate wurden vereinigt und ca 450 ccm Aceton abdestilliert; zur nachgebliebenen Benzollösung fügten wir 150 ccm Wasser hinzu und kühlten das Gemisch bis auf 5° — 10° ab; die ausgeschiedenen Pinakonhydratkristalle wurden abfiltriert, mit Benzol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die mittlere Ausbeute an Pinakonhydrat betrug in 3 Versuchen 170 g.

Aus 600 g Pinakonhydrat wurden 295 g wasserfreien Pinakons erhalten.

In einen 300-ccm Rundkolben schütteten wir 100 g Pinakon und 1,5 ccm einer 48%-igen HBr-Lösung. Der Kolben war mit einem Vigreux-Deflegmator und einem Scheidetrichter versehen. Die Abnahme des Flüssigkeitsvolumens im Kolben wurde durch Hinzugießen weiteren Pinakons (in Summa 195 g) ausgeglichen, so dass die Konzentration des Katalysators während der Reaktion konstant blieb. Bei der Temperaturregulierung wurde darauf geachtet, dass ein im oberen Teil des Deflegmators angebrachtes Thermometer nicht über 92° zeigte. Gleichzeitig mit dem Kohlenwasserstoff destilliert zum Teil auch Wasser über; aus der oberen Flüssigkeitsschicht in der Vorlage wurden durch fraktionierte Destillation 106 g eines bei 68° — 73° C siedenden Diens erhalten; Ausbeute: 53 % der theoretischen Menge.

II. Bromierung des Dimethylbutadiens.

Diese Bromierung wurde in einem 1-Ltr-Kolben ausgeführt, der mit einem Scheidetrichter, einem Rührer und einem Thermometer versehen war. Der Kolben stand in einer Kältemischung (Eis + Salz) und das Thermometer zeigte im Kolben — 13° (Fig. 1).

79,2 g frisch über met. Na destillierten Diens wurden in 370 g Petroläther gelöst. Aus dem Trichter wurden langsam, tropfenweise, 154 g Br hinzugefügt, was einem Verhältnis von 2 Br-Atomen auf ein Dienmolekül entspricht. Die Bromierung dauerte bei ununterbrochener Durchmischung 2 Stunden 15 Minuten. Die Temperatur im Kolben stieg nicht über — 10° . Nach Stehenlassen des Gemisches über Nacht wurden 140 g Dibromid mit einem Schmp. von 47° , d. h. 60% erhalten. Nach wiederholten Abkühlungen und Filtrationen (siehe Diagramm 1) stieg die Ausbeute an kristallinem Dibromid bis auf 80%.

Bei anderen Versuchen wurden als Lösungsmittel Eisessig und Chloroform verwandt.

a. *Das feste Dibromid.* Das bei gewöhnlicher Temperatur feste Dibromid wurde aus Ligroin umkristallisiert. Beim langsamen Auskristallisieren bilden sich hell-gelbe, nadelförmige, prismatische Krystalle, die wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. *) Da diese Krystalle Tränenfluss hervorrufen, ist das Arbeiten mit ihnen äusserst unangenehm. Schmp. 47° . $0,2678$ g von diesen Krystallen gaben $0,3091$ g AgBr, was $66,3\%$ Br entspricht; für $C_6H_{10}Br_2$ berechnen sich $66,1\%$.

Dieses Dibromid ist von Macallum und Whitby⁵² untersucht worden; späterhin auch von Farmer, Lawrence und Scott,²⁷ die in den Spaltungsprodukten des Ozonides dieses ungesättigten Dibromids bis 80% Monobromaceton fanden; dementsprechend muss dieses Dibromid infolge einer 1,4-Bromangliederung an das Dimethylbutadien entstanden sein, und ist als 1,4-Dibrom-2,3-dimethylbuten-(2) anzusehen.

4 g von den Dibromidkrystallen wurden in 35 cem trockenem Aethylbromid gelöst und 7 Stunden ozonisiert. Das entstandene Ozonid wurde durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade gespalten. Die untere, schwerere Flüssigkeitsschicht wurde vom Wasser getrennt, getrocknet und aus einem kleinen Kolben überdestilliert. Die Flüssigkeit siedete bei 54° – 56° bei 20 mm Hg. Das Bromaceton wurde in das Semicarbazon mit einem Schmp. v. 139° – 140° übergeführt. Mischprobe: 140° – 141° .

b. *Fraktionierte Kristallisation des flüssigen Bromierungsproduktes.* Wie schon im theoretischen Teil erwähnt wurde, kühlten wir das bei Zimmertemperatur flüssige Bromierungsprodukt langsam in einem Dewar-Gefäss mit flüssiger Luft; die gekühlte Flüssigkeit befand sich in einem breiten Probierringlase von ca 50 cem Inhalt und das Sinken der Temperatur wurde an einem in $0,1^{\circ}$ ein-

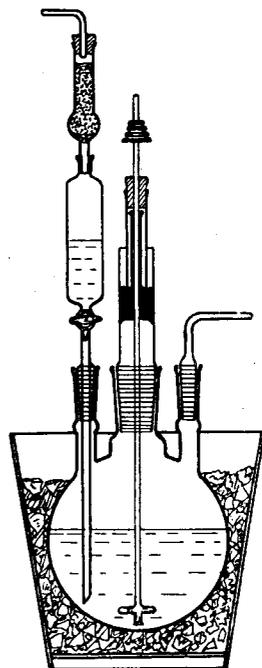


Fig. 1. Die Apparatur für die Bromierung des Dimethylbutadiens.

*) Nach einer Bestimmung von Prof. Dr. A. Öpik (Tartu).

geteilten Thermometer abgelesen; die notierten Temperaturen und Zeiten wurden auf einem Millimeterpapier eingetragen.

Bei der so erhaltenen Abkühlungskurve konnten 4 horizontale Kurvenelemente festgestellt werden: bei $+4,7^{\circ}$, $-0,8^{\circ}$, $-16,5^{\circ}$ und -23° ; bei diesen Temperaturen wurden die ausgeschiedenen Kristallfraktionen abfiltriert. (Diagramm 2.)

Wie aus dem Diagramm 1. zu ersehen ist, enthalten alle diese Fraktionen auch noch festes Dibromid mit dem Schmp. v. 47° . Die gegenseitige Löslichkeit der Dibromide beeinträchtigt, wie erwähnt, die Trennung der einzelnen Komponenten ganz bedeutend. Nur aus der Fraktion a, die bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von Kristallen und Flüssigkeit darstellt, gelang es, durch wiederholtes Auskristallisieren bei 0° und Abfiltrieren Kristalle in geringer Menge zu isolieren.

Diese Kristalle zeigten anfänglich einen Schmp. von $3,2^{\circ}$, der nach 3-maligem Umkristallisieren aus 98° Alkohol (bei -23°) bis auf $4,0^{\circ}$ — $4,1^{\circ}$ stieg; weiteres Umkristallisieren veränderte den Schmp. nicht mehr.

III. Ozonisierung des Dibromids mit einem Schmp. von 4° .

a) 5,0 g dieses Dibromids, in 35 ccm Aethylbromid gelöst, wurden 7 Stunden lang ozonisiert; das Ozonid wurde durch $1\frac{3}{4}$ Stund. Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade gespalten, die Abbauprodukte getrocknet und aus einem kleinen Kolben überdestilliert; Siedetemperatur der Flüssigkeit: 46° — $51^{\circ}/18$ mm; Ausbeute etwa 55%; Schmp. des Semicarbazons: 138° — 140° ; Mischprobe: 140° — 141° .

Der Bromgehalt der einzelnen Fraktionen, nach Pringsheim bestimmt, war in der Fraktion B: 66,08%, in b: 66,21%, in a: 66,42%; die Theorie verlangt, wie erwähnt, für $C_6H_{10}Br_2$: 66,10% Br.

Wie aus den Analysen zu entnehmen ist, entsprechen sämtliche Fraktionen dem Dimethylbutadiendibromid.

b) *Ozonisierung der Fraktion b.* 10 g des flüssigen Dibromids, in 50 ccm Aethylbromid gelöst, wurden der Ozoneinwirkung im Laufe von 12 Stunden ausgesetzt. Das entstandene Ozonid wurde wie bei den früheren Versuchen behandelt. Siedetemperatur: 50° — $54^{\circ}/22$ mm; Ausbeute ca 45%; Schmp. des Semicar-

bazons: 139⁰—140⁰; Mischprobe: 140⁰—141⁰. Die Ausbeute an Bromaceton ist bei den flüssigen Bromierungsprodukten kleiner, als bei den Verbindungen mit dem Schmp. von 47⁰ und 4⁰.

IV. Einwirkung vom metallischen Magnesium auf die Dibromide.

a) *Das kristalline Dibromid.* 49,4 g vom kristallinen Dibromid wurden in 155 ccm trockenem Äther gelöst. Die Lösung befand sich in einem Scheidetrichter und wurde tropfenweise auf 5,2 g Magnesiumspäne, die in einem Kolben lagen, gegossen; die Reaktion verläuft heftig; während der Reaktion wurde die Lösung durchgeschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die obere Flüssigkeitsschicht, die den regenerierten Kohlenwasserstoff und Äther enthielt, vom schweren Ätherat getrennt. Die ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbade abdestilliert. Siedetemperatur: 38⁰—65⁰. Im Kolben blieben als Rest 1,4 g einer gelblichen Flüssigkeit zurück, die in den Grenzen von 180⁰—190⁰ siedete; Geruch und Siedetemperatur dieser Flüssigkeit erinnerten an das Methylisoprendimere; die Ausbeute betrug ca 3% vom Gewicht des angewandten Dibromids, oder 8,6% vom Gewicht des regenerierten Kohlenwasserstoffes.

Die Gegenwart von Methylisopren in der ätherischen Lösung wurde durch Bromierung nachgewiesen. Schmp. der Kristalle: 47⁰—47,5⁰. Einige Magnesiumkörner waren im Kolben nachgeblieben; die Reaktion dauerte ca 2 Stunden; das Ätherat wurde durch Wasser gespalten, wobei man 27 g Äther erhielt; die Entstehung einer Digignard'schen Verbindung wurde nicht beobachtet.

b) *Flüssige Dibromide.* 50,4 g der flüssigen Dibromide wurden über CaCl₂ getrocknet, in 150 ccm Äther gelöst und tropfenweise auf 10,1 g Magnesium gegossen. Die Reaktion verlief ebenso, wie beim vorhergehenden Versuche. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Kohlenwasserstoffes blieb ein nach Terpen riechender flüssiger Rest von 1,8 g nach, der bei 182⁰—192⁰ siedete. Das Dimethylbutadien wurde als Dibromid mit einem Schmp. von 47⁰—47,5⁰ identifiziert; vom Magnesium waren 4,95 g nachgeblieben, so dass während der Reaktion 5,15 g Magnesium verbraucht wurden.

c) *Kontrollversuch.* 15,8 g frisch über met. Na im Stickstoffstrome destilliertes Dimethylbutadien wurden mit 60 ccm trockenem Äther vermischt; zum Gemisch fügten wir 2 g Magnesiumspäne

hinzu und erwärmten die Lösung auf dem Wasserbade während $1\frac{1}{2}$ Stunden. Nach Beendigung der Reaktion liessen wir die Flüssigkeit über Nacht stehen, darauf filtrierten wir das Magnesiumpulver ab. Die ätherische Dimethylbutadienlösung wurde zweimal mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und in einem Stickstoffstrome auf dem Wasserbade destilliert; als Rest blieben 0,7 g einer gelblichen Flüssigkeit nach, die bei Wasserbadtemperatur nicht überdestillierte; folglich waren etwa 5% des Dimethylbutadiens bei der Erwärmung mit Magnesium polymerisiert worden.

V. Acetate des 2,3-Dimethylbuten-(2)-diols-(1,4).

Aus beiden Bromierungsprodukten, sowohl aus dem kristallinen, mit dem Schmp. von 47° , als auch aus dem bei 0° flüssigen Anteil, wurden Mono- und Diacetate unter Anwendung von Eisessigsäure und Silberoxyd hergestellt.

In einen Rundkolben von 250 ccm Inhalt wurde frisch gewonnenes Silberacetat hineingetan, in einer Menge, die um 10—15% die theoretisch geforderte überstieg. Die Dibromide wurden in Eisessig gelöst und diese Lösung durch einen Scheidetrichter langsam in den Kolben zum Silberacetat hinzugegossen. Während der Reaktion wurde der Kolbeninhalt von einem elektrisch betriebenen Rührer kräftig durchmischt. Durch Aussenkühlung wurde ein Ansteigen der Reaktionstemperatur über 25° verhindert. Esterifizierungsdauer: 18—20 Stunden. Das gelöste Silber wurde mit einer konzentrierten NaCl -Lösung ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert und mit Methylalkohol gewaschen. Der Methylalkohol und der grösste Teil der Essigsäure wurden durch Destillation im Vakuum bei 24° — 25° entfernt. Der Rest der Essigsäure wurde mit K_2CO_3 neutralisiert, die Acetate mit Äther extrahiert, über CaCl_2 getrocknet und nach Entfernung des Äthers im Vakuum destilliert.

1. Versuch. Angewandt 26,0 g kristallinen Dibromids, 20 g Silberacetat und 500 cm^3 Eisessig. Die Reaktion verläuft exotherm; nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung 30 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Wir erhielten 13,0 g Acetat.

2. Versuch. Angewandt 29,9 g Dibromid, 120 g Eisessig und 43,7 g Silberacetat. Experimentelle Bedingungen wie im Versuch 1. Ausbeute: 16,4 g Ester. Mittlere Ausbeute ca 80%.

Bei der Destillation im Vakuum von 10 mm Hg erhält man 2 Fraktionen: I. Siedep. 91° — 92° und II. 124° — 126° . Die Zusammensetzung der erhaltenen Ester ist in Tabelle 3. angegeben.

TABELLE 3.
Elementaranalysen der Ester.

Nr.	Ester aus	Ein- wagen	Gefunden				Molekular- gewichte
			CO ₂	H ₂ O	C	H	
1.	Kristallinem	0,1557 g	0,3473 g	0,1276 g	60,82%	9,15%	} 162,2
2.	Dibromid Fr. I	0,2235 g	0,4918 g	0,1710 g	60,01%	8,56%	
	Mittelwerte	—	—	—	60,41%	8,87%	
3.	Flüssigem Dibromid Fr. I. Für C ₈ H ₁₄ O ₃ (Monoacetat) theor. be- rechnet:	0,2498 g	0,5546 g	0,1945 g	60,54%	8,71%	158,11
		—	—	—	60,72%	8,92%	159,5
4.	Krist. Dibromid Fr. II.	0,1525 g	0,3276 g	0,1120 g	58,59%	8,21%	212,0
5.	Flüss. Dibromid	0,2933 g	0,6242 g	0,2083 g	58,03%	7,94%	204,3
6.	Fr. II. Für C ₁₀ H ₁₈ O ₄ (Diacetat) theor. be- rechnet:	4,872 mg	10,670 mg	3,577 mg	59,87%	8,16%	—
		—	—	—	59,96%	8,06%	200,13

Aus den Analysenresultaten ist zu ersehen, dass die Fraktion I dem Monoacetat und die Fraktion II dem Diacetat der ungesättigten Glykole entspricht.

Vom Diacetat wurde relativ wenig erhalten, da im Esterifizierungsprodukt sich hauptsächlich Monoacetat findet. Die Diacetateinwagen standen vor der Verbrennung einige Tage im Exsikkator und waren wohl in dieser Zeit zum Teil oxydiert worden wodurch die grosse Divergenz der Elementaranalysenwerte eine Erklärung finden könnte; das Diacetatoxyd, C₁₀H₁₆O₅, enthält an C 55,55%; an H 7,45%; Mol. Gew. 216,13.

Das Molekulargewicht und die Refraktion bestimmten wir an frischen Proben vor der Verbrennung.

Zur Kontrolle wurde eine Probe der II Fraktion des Esters aus dem kristallinen Dibromid im Vakuum destilliert und von neuem analysiert. Einwage: 4,872 mg; erhalten CO_2 : 10,670 mg; H_2O : 3,577 mg; daraus berechnet: C: 59,87%; H: 8,16%.

VI. 2,3-Dimethylbuten-(2)-diol-(1,4).

Die Mono- und Diacetate wurden mit einem geringen Überschuss an Natriummethylat bei 40° — 50° verseift. Der überschüssige Methylalkohol wurde nach dem Ansäuern mit CH_3COOH im Vakuum abdestilliert, das ausgeschiedene Natriumacetat abfiltriert und mit Essigsäure nachgewaschen. Der Überschuss an Essigsäure wurde im Vakuum bei 22° — 24° abdestilliert, ihr Rest mit K_2CO_3 neutralisiert und das Glykol mit Äther extrahiert.

Das Glykol aus dem kristallinen Dibromid siedet bei 85.0° — 85.5° unter 8 mm Druck, $d_4^{20} = 1.0017$; $n_D^{20} = 1.46668$; 0.1877 g von diesem Glykol ergaben: 0.4264 g CO_2 und 0.1775 g H_2O ; daraus berechnet: C: 61.97%; H: 10.51%; 0.2049 g ergaben: 0.4663 g CO_2 und 0.1923 g H_2O , woraus: C: 62.07%; H: 10.51%; für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ errechnet sich: C zu 62.02% und H zu 10.43%; Mol.-Gew. in Dioxan bestimmt 122, berechnet 116.

Da die Gewinnung des reinen Glykols aus der essigsäuren Lösung mit grossen Verlusten verbunden war, fügten wir bei den Oxydationsversuchen das Bleitetraacetat unmittelbar zu der vom Natriumacetat abfiltrierten Lösung.

VII. Oxydation der ungesättigten Glykole.

Die essigsäure Lösung der ungesättigten Glykole wurde mit einem Überschuss an $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_4$, nach der Methode von Criegee²¹, oxydiert. Die Oxydationsreaktion verläuft exotherm; zur Vermeidung eines zu starken Ansteigens der Temperatur wurde der Kolben von aussen gekühlt. Oxydationsdauer: 15—100 Stunden.

Das überschüssige Bleitetraacetat wurde mit Na_2SO_3 , Zn oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ reduziert; am zweckmässigsten erwies sich das Thiosulfat.

Bei der Oxydation der Fraktion XI zeigte es sich, dass die Ausbeute an Formaldehyd zum Teil von der Oxydationsmethode abhängig ist; bei der Reduktion mit Thiosulfat erhält man bedeutend mehr Formaldehyd, als bei der Anwendung anderer Reduktionsmittel.

Bei der quantitativen Bestimmung des Formaldehyds mit Meton wurden die Angaben von Jonescu und Bodea⁴⁰ berücksichtigt. (Tabelle 4.)

In Tabelle 4 sind einige Angaben über die Oxydation der Glykole gegeben.

TABELLE 4.
Oxydation der Glykole*).

Versuche №№		Angewandt Glykol		Oxydation		Überschuss von Pb (Ac) ₄ reduziert mit	Meton g	Nach der Fällung gestanden h	Trocknungs-Temperatur °C	Formaldimeton g	HCHO		Vermutlicher Gehalt an 1,2-Glykol in %	Überschuss an Meton % %
		g	mol	100 %-iges Pb(Ac) ₄ Angewandt	Dauer h						g	mol		
1	Aus festem Dibromid	6	0.2523	0.00218	1.4934	0.00337	1.0	19	105— 110	0.0591	0.0060	0.00020	9.1	ca 1700
2		7	"	"	1.4966	0.00338	1.0	20	"	0.0551	0.0057	0.00019	8.7	ca 1800
4	Aus flüssigem Dibromid	4	0.3334	0.00287	1.9338	0.00437	2.0	17	"	0.3747	0.0385	0.00128	44.64	500
5		4.5	"	"	1.9626	0.00443	2.0	19	"	0.3919	0.0403	0.00134	46.73	500

*) Für die zahlreichen Kontrollversuche dankt Verfasser Herrn dipl. Chem. O. Kiisk.

VIII. Autoxydation des Dimethylbutadiens im Vergleich mit anderen Diolefinen.

Die folgende Tabelle 5 enthält die Zahlenwerte für die Sauerstoffabsorption. Die Versuche wurden bei 20—26° C ausgeführt.

TABELLE 5. Sauerstoffabsorption der Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen.

Zeit in Stunden	cm ³ Sauerstoff, auf 0° u. 760 mm reduziert		
	Hexadien-(2,4)	2-Methylpentadien	Dimethylbutadien
2	1,80	2,87	—
19	11,30	20,27	—
24	16,41	23,77	0,80
42	29,68	40,71	2,29
66	—	—	6,66
73	51,79	61,16	—
89	—	—	12,91
115	74,29	78,29	—
138	—	—	39,07
191	97,69	96,96	—
235	—	—	72,84
330	131,09	127,29	100,03
450	150,68	151,99	—
497	—	—	130,23
571	173,49	169,68	—
762	—	—	159,09
834	204,52	194,17	—
978	—	—	182,21
1122	228,15	213,51	—
1698	254,95	236,07	—
1944	—	—	182,22
2802	275,36	248,80	—
3114	276,27	247,44	—

Vergleicht man die bei der Elementaranalyse erhaltenen Sauerstoffmengen mit den eudiometrischen Messungen, so sieht man, dass die absorbierte Sauerstoffmenge grösser ist, als die in den flüssigen Produkten nachweisbare. Der Beobachtungsfehler kann bei den eudiometrischen Messungen bis zu 1% steigen, was durch Schwankung des Quecksilberniveaus der Wanne während der Beobachtungen bedingt wird; jedoch ist auch bei Beachtung dieses Fehlers die absorbierte Sauerstoffmenge tatsächlich etwas grösser, als die Elementaranalyse sie ergibt. Es liegt die Möglichkeit vor, dass ein Teil des Sauerstoffes in Form von gasförmigen Produkten, wie CO₂ und

H₂O, vorliegt, welche nach Beendigung der Versuche nicht bestimmt wurden.

TABELLE 6.

Zusammensetzung der Oxydationsprodukte der Diolefin.

Verbindung	Menge mg	H ₂ O mg	CO ₂ mg	Mittlere %			Absorbierte O ₂ -Menge % (aus Eudiometerver- suchen)
				C	H	O	
Hexadien-(2,4)	5,558	4,48	12,72	62,43	8,97	28,60	31,77
	4,952	3,39	9,72				
2-Methylpenta- dien-(2,4)	4,784	3,87	11,22	63,89	8,99	27,12	27,97
	5,225	4,17	12,23				
2,3-Dimethyl- butadien	2,663	2,548	7,240	73,86	10,72	15,42	17,87
	6,207	5,959	16,754				

Die nachfolgende Tabelle bringt die erhaltenen Molekulargewichte, bestimmt nach der kryoskopischen Methode.

TABELLE 7.

Molekulargewichte der Oxydationsprodukte.

Oxydationsprodukte aus	Molekulargewichte, bestimmt in		
	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ COCH ₃	CH ₃ COOH
1. Methylpentadien	355	170	—
2. Dimethylbutadien	318	124	153

Aus den Bestimmungen der Molekulargewichte ergibt sich, dass diese bei Verwendung von Benzol mehr als doppelt so gross ausfallen als mit anderen Lösungsmitteln. Auch die kleinsten erhaltenen Werte sind dabei immer noch grösser als die Molekulargewichte der Oxyde und Peroxyde der vorliegenden Diolefine (98 und 114).

IX. Wärmepolymerisation.

a) Die Polymerisationsversuche mit dem Dimethylbutadien wurden in 3 Serien ausgeführt. Bei der ersten Serie (Vorversuch) in zugeschmolzenen Röhren aus Pyrex-Glas, 10 mm Durch-

messer und 18—24 cm Länge, wurde in einem Ölbad erwärmt. Bei der zweiten Serie erhitzen wir die Proben im elektrischen Ofen, sonst waren die experimentellen Bedingungen wie beim ersten Versuch. Beim dritten Versuch benutzten wir Jenaer-Glasröhren, 18 mm Durchmesser, 12 cm Länge, 1,7 mm Wandstärke; die Erwärmung geschah im Autoklaven, in welchem 20—50 ccm Aceton für Gegendruck sorgten.

In den Versuchen variierten wir sowohl die Zeitdauer der Erwärmung, als auch die Temperatur; in der folgenden Tabelle 8 sind die Mittelwerte der zwei letzten Versuchsserien angeführt. Bei einigen Bestimmungen ist eine Divergenz bis zu 15 % vorhanden. Für die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse sind folgende Faktoren massgebend:

1. Dauer der Vorwärmung bis zur Polymerisationstemperatur und Dauer der Abkühlung.

2. Temperaturschwankungen während der Reaktion.

Eine Verringerung der Temperaturschwankungen bis auf 1°—2° war nur bei Dauerversuchen (über 6 Stunden) zu erreichen; bei einer Versuchsdauer unter 6 St. schwankte die Temperatur um $\pm 5^\circ$.

In den folgenden Tabellen 9 bis 12 sind nur die Hauptperiode der Polymerisation, ohne Korrektur, sowie Mittelwerte für die Polymerisationstemperatur gegeben. Die Kontraktionswerte erhielten wir durch Messung der Höhe der Flüssigkeitsschicht vor und nach der Polymerisation, in beiden Fällen bei Zimmertemperatur.

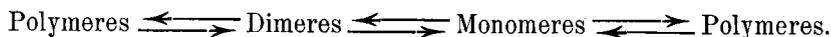
3. Auf die Versuchsergebnisse ist auch die Fraktionierungsgeschwindigkeit, d. h. die Trennung des Monomeren, Dimeren und Polymeren von einander, von Einfluss.

Das unverändert gebliebene Monomere wurde von den Polymerisationsprodukten durch Destillation unter gewöhnlichem Druck in einem Stickstoffstrome getrennt. Das Dimere trennten wir vom Polymeren durch Destillation aus einem CaCl_2 -Bade bei 80°—84° C und einem Vakuum von 11—18 mm Hg. Da wir bei ein und denselben experimentellen Bedingungen arbeiteten, sind unsere Versuchsergebnisse untereinander vergleichbar; als Werte von hoher Genauigkeit können sie nicht gelten. Nach Lebedew's Angaben wird das Dimere im Betrage von ca 0,5 % vom Monomeren mitgerissen und im Betrage von ca 2 % vom Polymeren zurückgehalten.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Temperaturen über 200° wurde nicht gemessen, da unser Hauptziel die optimale Aus-

beute an Dimerem war, bei Temperaturen aber über 200° das Verhältnis Dimer/Polymer nicht grösser wurde, wie das einige Versuche uns gezeigt hatten.

Polymerisationsversuche mit dem Hexadien-(2,4)* zeigten, dass bei Temperaturen über 300° die Polymerisationsreaktion komplizierter wird: 1) das Dimere fängt langsam an, sich zu polymerisieren, 2) das Polymere zersetzt sich etwas; es tritt folgender Gleichgewichtszustand ein:



1. *Polymerisation bei 100°.* Wie die Versuche Lebedew's zeigen, ist das Verhältnis des Dimeren zum Polymeren im Polymerisationsprodukt von der Temperatur abhängig, wenn man zu den Polymeren alle Polymerisationsprodukte mit hohem Molekulargewicht, ausser dem Dimeren, rechnet. Bei kürzerer Polymerisationsdauer scheint es, als ob bei 100° sehr wenig Dimeres entstehe; verlängert man aber die Erwärmungszeit, z. B. auf 40 Stunden, so stellt sich die Menge des Dimeren im Reaktionsprodukt als verhältnismässig gross heraus.

TABELLE 8.

Ergebnisse der Wärmepolymerisation.

Temperatur °C.	Dauer h	Gefunden in % %		Allg. Polymerisat %	Angewandt g	Erhalten: g	Verhältnis: Dimer./Polymer.
		Dimer.	Polymer.				
100	6	—	9.6	9.6	10.4	1.0	—
"	40	1,5	28,5	30,0	12.4	3,7	0.05 : 1

Es scheint, dass die Dimerisation bei niedriger Temperatur eine „Induktionsperiode“ hat.

2. *Polymerisation bei 125°.* Bei 125° entsteht das Dimere sehr langsam, wie aus den folgenden Angaben zu ersehen ist:

TABELLE 9.

Polymerisation bei 125°.

Mittl. Temperatur	Dauer h	Angew. Stoffmenge g	Polymerisat		Polym. enthält: g		Verhältnis: Dimer./Polymer.
			g	%	Dimer.	Polymer.	
125°	6	10.6	1.18	11.1	0.05	1.13	0.04 : 1
"	12	9.85	3.13	31.8	0.60	2.53	0.23 : 1

*) Unveröffentlichte Arbeit von P. Kogerman und G. Franz.

3. *Polymerisation bei 150° und 175°.* Die nachfolgende Tabelle gibt uns eine Übersicht über die Resultate der Polymerisation bei 150°.

TABELLE 10.
Polymerisation bei 150°.

Mittl. Temperatur	Dauer h	Angew. Stoffmenge g	Polymerisat erhalten:		Polymerisat enthält %/o:		Verhältnis: Dimer./Polymer.
			g	%	Dimer.	Polymer.	
150°	3	9.53	2.25	23.6	49.0	51.0	1:1
"	6	9.18	3.75	34.5	53.3	46.7	1.1:1
"	12	10.90	8.70	79.8	65.5	34.5	1.9:1
"	18	10.82	7.89	77.7	68.4	31.6	2.2:1

Wie sich aus den Tabellen ergibt, ist die Geschwindigkeit der Dimerisation bei 150° sehr gross. Als optimal für die Gewinnung des Dimeren ist eine Polymerisationsdauer von 12—18 Stunden zu bezeichnen. Dieselbe maximale Ausbeute am Dimeren im Verhältnis zum Polymeren (2,2:1) kann man auch bei einer Temperatur von 175° erhalten, wie es die folgende Tabelle 11 zeigt:

TABELLE 11.
Polymerisation bei 175°.

Mittl. Temperatur °C	Dauer h	Angew. Stoffmenge %	Erhaltene Polymerisate		Das Polymerisat enthält:		Verhältnis: Dimer./Polymer.
			g	%	Dimer. %	Polym. %	
175	3	10.03	5.94	59.2	62.1	37.9	1.7:1
"	6	10.24	7.82	76.4	65.3	34.7	1.9:1
"	12	9.95	9.04	90.9	61.3	38.7	1.6:1

4. *Polymerisation bei 200°.* Bei 200° verläuft die Polymerisation so schnell, dass im Laufe von 6 Stunden der ganze Kohlenwasserstoff polymerisiert ist.

Die Tabelle 12 enthält Angaben über die Polymerisation bei 200°.

TABELLE 12.
Polymerisation bei 200°.

Mittl. Temperatur °C	Dauer h	Angew. Stoffmenge g	Erhaltene Polymerisate		Das Polymerisat enthält:		Verhältnis: Dimer./Polymer.
			g	%	Dimer. %	Polym. %	
200°	3	9.92	8.99	90,6	50	50	1:1
"	6	10.25	9.80	95,6	50	50	1:1

Aus obiger Tabellen 12 ist zu entnehmen, dass die Dimerisationsgeschwindigkeit bei 200°, verglichen mit der Entstehung des Polymeren, sich verringert; es bilden sich gleiche Mengen Dimeres und Polymeres; bei 150° und 175° entsteht dagegen verhältnismässig mehr vom Dimeren, wobei maximal ein Verhältnis von 2,2:1 erreicht wird.

Lebedew fand bei seinen Polymerisationsversuchen mit Methylbutadien bei 150° ein Verhältnis von 5,1:1.

b) Kontraktion.

Mit fortschreitender Polymerisation verringert sich das Volumen der Flüssigkeit, und man kann schon nach 6-stündiger Erwärmung bemerken, dass die prozentuale Kontraktion bei der Erhöhung der Temperatur von 100° bis 175° sich für je 25°C um das zweifache vergrößert. Die Kontraktionsgrenze, auf das Volumen des zum Versuche angewandten Kohlenwasserstoffes berechnet, scheint bei ca 18% zu liegen, d. h. je 0,18% Kontraktion entsprechen durchschnittlich 1% des entstandenen Polymerisationsproduktes, wie das aus der folgenden Tabelle 13 zu sehen ist.

TABELLE 13.

Kontraktion in Prozenten.

Polymerisations- temperatur °C	Dauer des Versuches in Stunden.			
	3	6	12	18
100	—	1,7	—	—
125	—	3,3	9,3	—
150	4,2	6,6	16,7	17,0
175	11,7	13,4	16,7	—
200	16,7	16,7	—	—

Beim Übergang des Polymerisats aus der flüssigen in die feste Phase vermindert sich das Volumen noch mehr, doch ist es schwer, hier den Polymerisationsgrad aus der Kontraktion zu bestimmen.

c) Veränderung des Refraktions-Index.

Wie wir wissen, verändert sich auch der Refraktions-Index. In der untenstehenden Tabelle 14 ist die Veränderung des Refrak-

tionsindex in Abhängigkeit von der Polymerisation gegeben. Der Refraktionsindex ist mit Hilfe des Refraktometers von Abbé bestimmt worden.

TABELLE 14.
Veränderung des Refraktions-Index.

n_D^{19}	Polymerisat %	Das Polymerisat enthält:	
		Dimeres %	Polymeres %
1.4473	9.6	0.0	100.0
1.4566	—	53.3	46.7
1.4610	—	49.0	51.0
1.4616	41.0	60.7	39.3
1.4660	31.8	19.2	80.8
1.4742	59.2	62.1	37.9
1.4806	76.8	69.3	30.7
1.4821	76.0	68.4	31.6
1.4844	—	65.5	34.5
1.4849	76.4	65.3	34.7
1.4914	90.6	50.0	50.0
1.4916	90.9	61.3	38.7
1.4943	95.6	50.0	50.0

Wendet man bei der Berechnung der Änderung durch Polymerisation die Refraktions-Indices von Dimethylbutadien und dem Dimeren an, d. h. 1,4393 und 1,4811, so findet man, dass 10⁰/₁₀₀ des Polymeren den Refraktions-Index um ca 0,0082 verändern, 10⁰/₁₀₀ des Dimeren dagegen um nur 0,0032.

Die Veränderung des Refraktions-Index bei der Polymerisation des Methylisoprens zu Methylkautschuk wird von Macallum und Whitby^{53, 77} mit 0,0087 für je 10⁰/₁₀₀ des Polymeren angegeben.

X. Dehydrierung des Dimethylbutadiendimeren mit Selen.

In eine schwerschmelzbare Glasröhre von ca 80 cm Länge und 2 cm Durchmesser wurden 6 g Selen und 2 g Dimeres getan; das Rohr wurde zugeschmolzen, mit einem Schutzmantel versehen und im Rohrofen bei 350° 30 Stunden lang erhitzt. Danach wurde das Rohr abgekühlt, das eine Ende vorsichtig geöffnet und mit einem starkwandigen Gummirohr an eine mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung stehende Vorlage angeschlossen; die Vorlage wurde von aussen mit Äther und festem CO₂ gekühlt.

Mit einem kräftigen Bunsenbrenner wurde das Glasrohr so lange erhitzt, bis die ganze Flüssigkeit aus ihm in die Vorlage überdestilliert war; die Innenwand des Glasrohrs war mit schwarzen Kohlenstoffflecken bedeckt, die auf eine starke Zersetzung eines Teiles des Reaktionsproduktes deuteten. In der Vorlage sammelten sich 0,9 g einer Flüssigkeit an, die auf dem Ölbade mit metallischem Natrium ca 15 Min. lang erwärmt wurde; dann gossen wir diese Flüssigkeit in einen kleinen Claisen-Kolben, spülten die Vorlage mit Äther aus, fügten diese Lösung zu der Flüssigkeit und fraktionierten das Gemisch. Erwärmt wurde in einem Ölbade.

TABELLE 15.
Die Ergebnisse der Fraktionierung.

	Sdp. °C	Ausbeute
Der erste Tropfen	108°—110°	—
I Fraktion	140°—148°	0,35 g
II Fraktion	168°—172°	0,45 g

In der folgenden Tabelle 16 sind die physikalischen Konstanten dieser Fraktionen gegeben und eine Gegenüberstellung derselben mit den Konstanten der Xylole und des Pseudo-Cumols.

TABELLE 16.
Gegenüberstellung der Fraktions- und Xylol- sowie Pseudo-Cumol-Konstanten.

	Siedetemperatur	d_4^{20}	n_D^{20}
I Fraktion	140—148°	0.8685	1.5035
m-Xylol	139°	0.8691 (15°)	1.50324 bei 3—4°
o- „	145°	0.88514 (15°)	1.51136 „ 8.5°
p- „	138°	0.8611	1.4816 „ 16°
II Fraktion	168—172	0.8862	1.5046
Pseudocumol	168.2°	0.8834	1.5072 „ 15°

Aus der Tabelle 16 ist zu entnehmen, dass die I Fraktion scheinbar Xylole enthält und die II Fraktion ihren Eigenschaften nach dem Pseudocumol gleicht. Um sich hiervon zu überzeugen oxydierten wir die Fraktion II mit $KMnO_4$ nach Schulze.

Oxydation mit $KMnO_4$. Angewandt 0,35 g vom Öl, 3,2 g $KMnO_4$, 65 ccm Wasser und 1,8 ccm 10⁰/₀-iger NaOH-Lösung.

Das Reaktionsgemisch wurde in einem Kolben mit angeschliffenem Rückflusskühler 4 Stunden erwärmt; das Oxydationsprodukt extrahierten wir mit Äther, trockneten die Lösung über CaCl_2 und entfernten den Äther zum grössten Teil durch Eindampfen. An Kristallen erhielten wir 0,25 g; nach mehrfachem Umkristallisieren aus Essigester hatten die Kristalle einen Schmp. von 216° — 218° ; Mischschmelzprobe mit Kristallen der Trimellitsäure: 218° — 219° ; Fraktion II war somit Pseudo-Cumol.

Da bei dem ersten Versuch ca 45% an Dehydrierungsprodukten erhalten wurde, führten wir die Reaktion bei den folgenden Versuchen bei 320° — 330° aus und vermieden auf diese Weise eine so starke Verkohlung, wie bei der ersten Dehydrierung; die anderen experimentellen Bedingungen und auch die Einwagen blieben unverändert; auch waren die Ergebnisse im wesentlichen dieselben, wie beim ersten Versuch.

Aus 6,8 g des Dimeren wurden 5,5 g des flüssigen Dehydrierungsproduktes erhalten, d. h., 81% ; davon siedeten bis 180° 2,7 g, d. h. $39,7\%$ des angewandten Dimeren. Es entzieht sich bei der Temperatur von 320° — 330° dennoch ein kleiner Teil des Dimeren der Reaktion.

XI. Anlagerung von Halogenwasserstoff an das Dimere.

Nach Lebedew's Angaben lagert das Dimere bei seiner in Schwefelkohlenstoff-Lösung erfolgenden Sättigung mit trockenem Chlorwasserstoff nur ein Molekül des letzteren an.

Wir haben festgestellt, dass bei der Sättigung des Dimeren (in einer Kältemischung) mit trockenem HBr das Molekül des Dimeren zwei Moleküle HBr anlagert. Die Reaktion dauerte gegen 4 Stunden. Das Reaktionsgemisch stand eine Nacht, worauf der Überschuss des HBr im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz des Hydrobromids entfernt wurde.

- | | | |
|----|----------------------------|--------------|
| 1. | 8,2 g des Dimeren lagerten | 8,2 g HBr an |
| 2. | 8,6 " " " " | 8,5 " " " |

Theoretisch sollten 8,6 g des Dimeren 8,48 g HBr anlagern. Folglich besitzt das Dimere des Dimethylbutadiens zwei Doppelbindungen, welche beide mit dem Bromwasserstoff in Reaktion treten.

Das Hydrobromid ist eine gelbliche viskose Flüssigkeit mit Kampfergeruch.

XII. Die Bestimmung der Verbrennungswärme des Dimethylbutadiens und seiner Polymerisationsprodukte.

Um eine vollständige Verbrennung der leichten Kohlenwasserstoffe zu erzielen, muss man Kunstgriffe anwenden: der Stoff wurde in unserem Falle in einer Gelatine-Kapsel verbrannt, wobei man die Flüssigkeit an der Oberfläche entzündete (Siehe Fig. 2.)

Um die Verbrennung gleichmässig zu gestalten, füllten wir die Kapsel in einigen Versuchen mit Kieselgur, auch wurde chemisch reiner n-Butylalkohol als Verdünnungsmittel gebraucht. Ohne diese Vorsichtsmaßnahmen wird die Flüssigkeit bei der Explosion verspritzt und an der Innenwand der kalorimetrischen Bombe sind dann Flecken von unverbranntem Kohlenstoff zu sehen. Benutzt wurde die kalorimetrische Bombe von Mahler, der Sauerstoffdruck war 25 Atmosphären.

a) *Verbrennungswärme des Dimethylbutadiens.* Mittlere Verbrennungswärme der Gelatine-Kapseln war 4442 cal. Wassermenge 2000,0 g; Temp. 15—17° C. Wasserwert der Bombe 389 cal.

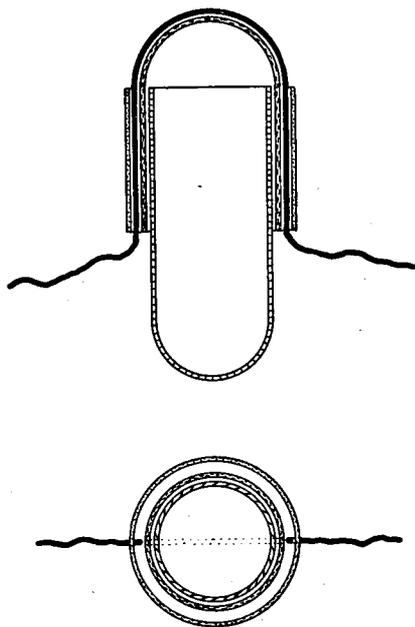


Fig. 2. Schematische Darstellung der Vorrichtung für Verbrennung der Diene.

TABELLE 17.

Verbrennungswärme des Dimethylbutadiens.

	Menge der Stoffe in g			Temper.- Erhöhung korr. °C	Verbrennungs- wärme cal
	Dimethyl- butadien	Gelatine	Eisendraht		
1.	0.1583	0.1632	0.0070	1.042	11075,3
2.	0.1279	0.1616	0.0066	0.898	11080,0
3.	0.2285	0.1691	0.0084	1.380	11085,0

Mittlere Verbrennungswärme: 11080,1 cal.

b) *Verbrennungswärme des Diallyls.* Die Versuche wie bei a) durchgeführt. Beim ersten Versuch war der Stoff mit Kieselgur gemischt, beim zweiten — mit Butylalkohol verdünnt. Wasserwert bei 1) 435 cal, bei 2) 389 cal.

TABELLE 18.
Verbrennungswärme des Diallyls.

No.	Menge der Stoffe in g				Temp.- Erhöhung korr. °C	Verbrennungs- wärme cal
	Diallyl	Gelatine	Eisendraht	n-Butyl alkohol		
1.	0.2599	0.1680	0.0062	—	1.507	11210
2.	0.1295	0.1768	0.0068	0.1966	1.633	11300

Mittlere Verbrennungswärme: 11255 cal.

c) *Verbrennungswärme des Dimeren.* Wassermenge: 2000.0 g. Wasserwert: 413 cal.

TABELLE 19.
Verbrennungswärme des Dimeren.

	Menge der Stoffe in g		Temp.- Erhöhung korr. °C	Verbrennungswärme cal	
	Dimeres	Eisendraht		gefunden	mittlere
1.	0.4044	0.0128	1.866	11083	11073,5
2.	0.3856	0.0129	1.776	11064	

d) Die mittlere Verbrennungswärme des Polymeren aus drei Versuchen war 10726,6 cal.

D. Zusammenfassung.

1. Es ist versucht worden die Widersprüche der in der Literatur vorkommenden Angaben über die Additionsprodukte (Bromierungsprodukte) und über die Struktur des Dimeren des Dimethylbutadiens zu klären.

2. Experimentell wurde nachgewiesen, dass bei der partiellen Bromierung des Dimethylbutadiens (1 Mol Brom auf 1 Mol Kohlenwasserstoff) mindestens zwei Dibromide entstehen. Wir isolierten ein neues Dibromid mit einem Schmp. von $+4^{\circ}$, welches sich als ein 1,4-Additionsprodukt erwies.

3. Es wurde die Struktur der Dibromide durch Ozonabbau bestimmt und dabei gefunden, dass bis 90 % der Gesamtmenge der Dibromide 1,4-Additionsprodukte sind.

4. Es wurden aus den Dibromiden ungesättigte Glykole dargestellt und diese mit Bleitetraacetat oxydiert. Wegen der Bildung von Formaldehyd wird geschlossen, dass sich bei der Oxydation wahrscheinlich eine Umlagerung der 1,4-Glykole in die 1,2-Isomere vollzieht.

5. Zum ersten Male wurden das 2,3-Dimethyl-buten-(2)-diol (1,4), und entsprechende Mono- und Diacetate hergestellt und analysiert.

6. Bezüglich der Wärmepolymerisation des Dimethylbutadiens wurden untersucht: a) der Einfluss von Katalysatoren auf die Polymerisation, b) die die Polymerisation begleitenden Kontraktionserscheinungen und Veränderungen der Refraktions-Indices, c) der Einfluss der Temperatur und der Zeit auf die Polymerisation.

7. Es wird versucht, die Struktur des Dimethylbutadiendimeren auf dem Wege der Dehydrierung mit Selen und mit Hilfe der Ozonisierung zu klären.

8. Zum ersten Male werden die Verbrennungswärmen des Dimethylbutadiens und seines Dimeren gegeben.

Literatur.

1. Aschan, C., *Ber.* **57**, 1959—62, (1924).
2. " *Ann.* **439**, 221, (1924).
3. " *ibid.* **461**, 1—26, (1928).
4. Backer, H. J. und B. Bottema, J. A., *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **51**, 294—8, (1932).
5. Baeyer, A. v., *Ann.* **251**, 271 (1889).
6. Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, Bd. I, 218, (1918).
7. Beilstein's Handbuch, Ergänzungsband, I, 91, (1928).
8. Bergman, A., *J. Russ. chem. Gesellsch.* (russ.), **52**, 24—40 (1920).
9. Blaise, E. und Courtot, A., *C. R.* **140**, 370—372,
10. Bridgeman, P. W. und Conant, J. B., *Proc. Nat. Acad. Sci.* **15**, 680, (1929) und *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 2701, (1929).
11. Bruson, H. A. und Calvert, W. A., *J. Amer. Chem. Soc.* **50**, 1735—37, (1928).
12. Calvert, Wm. C., *India Rubber Rev.* **26**, No. 9, 48—50; 52, 54. *Chem. Abstr.* **20**, 3685, (1926).
13. Carothers, W. H., *Chem. Rev.* VIII, 353—426, (1931).
14. Chalmers, Wm., *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 912—22, (1934).
15. Chatterji, N. G. und Finch, J. G., *J. Soc. Chem. Indust.* **45**, 333—35, (1926).
16. Claisen, L., *J. pr. Chem.* **105**, 65—92, (1923).
17. Cortese, F., *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 2266, (1929).
18. Courtot, A., *Bull.*, (3), **35**, 972, (1906).
19. Couturier, F., *Ann. chim.* (6) **26**, 493.
20. " *Ann. Chim. phys.* (6) **28**, 485, (1892).
21. Criegee, R., *Ann.* **481**, 263—302, (1930).
22. Dalecki, *J. Russ. Chem. Gesellsch.* (russ.) **35**, 533, (1903).
23. Diels, O. und Adler, K., *Ann.* **470**, 62—103, (1929).
24. " Gädke, W. und Körding, P., *Lieb. Ann.* **459**, 1—26, (1927).
25. Diels, O. und Karstens, A., *Ber.* **60**, 2323—25, (1927).
26. Engler, C., *Ber.* **31**, 3050, (1898).
27. Farmer, E. H., Lawrence, C. D., und Scott, Wm. D., *J. Chem. Soc.* 510—21, (1930).
28. Farmer, E. H., und Marshall, F. C. B., *J. Chem. Soc.* 129—37, (1931).
29. Fittig, R., *Lieb. Ann.* **152**, 47; **172**, 158; **216**, 171; **227**, 46, (1888).
30. Gapon, E. N., *J. allgem. Chem.* (russ.), **1**, 779—84, (1931).
31. Harries, C. D., *Ann.* **395**, 264—72, (1913).
32. " *ibid.* **383**, 157—227, (1911).
33. " *Ber.* **35**, 3256—66, (1902).
34. " Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, Berlin, 1919. S. 225, 232.
35. Hibbert, H., *J. Amer. Chem. Soc.* **37**, 1754.
36. Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. II, 99—102, 1931.
37. Ingold, C. K. und Smith, H. G., *J. Chem. Soc.* 2752, (1931).

38. International Critical Tables, V. 163, 1929.
39. Ipatjew, C., *J. Russ. Chem. Gesellsch.* (russ.), **33**, 540, (1901).
40. Jonescu, M. V. und Bodea, C., *Bull.* **47**, 1408, (1930).
41. Karrer, P., Lehrbuch der organischen Chemie, 3. Aufl. S. 202, (1933).
42. Kogerman, P., *Ber. Zweite Weltkraftkonferenz*, Bd. 8, 1930.
43. Kohler, E. P. und Butler, F. R., *J. Amer. Chem. Soc.* 1036, (1926).
44. Kondakow, I., *J. pr. Chem.* **59**, 299, (1890).
45. " *ibid.* (2), **64**, 109, (1901).
46. " *ibid.* (2), **62**, 170; 285, (1900).
47. Kyriakides, L. P., *J. Amer. Chem. Soc.* **36**, 987—1005, (1914).
48. Lebedew, S. V., *J. Russ. Chem. Gesellsch.* (russ.) **42**, 949—960, (1910).
49. " *ibid.* **45**, 1299—1310, (1913).
50. " und Filonenko, E., *Ber.* **58**, 163—168, (1925).
51. " und Jakubehik, A. O., *J. Chem. Soc.* 2190—2204, (1928), und *J. Russ. Chem. Ges.*, (russ.) **59**, 981—1011, (1928).
52. Macallum, A. D., und Whitby, G. S., *Trans. Roy. Soc. Can.* III. 33, (1928).
53. " *ibid.* 18, 191—93, (1924).
54. Mariuzza, N., *J. Russ. Chem. Gesellsch.* (russ.) **21**, 434. (1889).
55. Meyer, K. H., *Ber.* **52**, 1468—1476, (1919).
56. Midgley, T. Jr. und Henne, A. L., *J. Amer. Chem. Soc.* 1294 (1929).
57. Muskat, J. E. und Grimsley, L. B., *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 2140, (1933).
58. Organic Syntheses, Vols. V, 87 und VII, 90.
59. Ostromyslenski, J., *J. Russ. Chem. Gesellsch.* (russ.) **48**, 1071—1114.
60. " *ibid.* **47**, 1472—94, (1916).
61. " *ibid.* **47**. 1947—78, (1916).
62. Richard, A. H. und Langlais, P., *Bull.* (4), 459—61, (1910).
63. " *C. R.* **153**, 116—120, (1911).
64. Sampey, J. R., *J. Chem. Educ.* **4**, 872, (1927).
65. Schulze, W., *Ann.* **359**, 143, (1908).
66. Shepard, A. F. und Johnson, J. R. *J. Amer. Chem. Soc.* 4385, (1932).
67. Smyth, C. P. und Walls, W. C., *J. Chem. Phys.* **1**. 201, (1933).
68. Staudinger, H., *Ber.* **53**, 1073, (1920).
69. " Muntweyler, O., und Kupfer, O., *Helv.* V., 756, (1922).
70. Staudinger, H., *Ber.* **58**, B. 1075, (1925).
71. " Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin, 1932.
72. Vaughan, W. E., *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 3863, (1932).
73. Wagner-Jauregg, Th., *Ber.*, **63**, 3213, (1930).
74. " *Ann.* **488**, 176—85, (1931).
75. Wheeler, H. L., *J. Amer. Chem. Soc.* **20**, 148—153, (1898).
76. Whitley, G. S. und Crozier, R. N., *Canad. Journ. Research.* **6**, 203—225, (1932).
77. Whitby, G. S. und Katz, M., „Synthetic Rubber“, *Ind. End. Chem.* **25**, 1204, 1338, (1933).
78. Ziegler, K. und Bähr, K., *Ber.* **61**, 253—63, (1928).

Curriculum vitae.

Ich, Paul Nikolaus Kogerman (Koggerman), bin am 5. Dezember 1891 in Tallinn (Reval), Estland geboren. Ich absolvierte die höhere Primarschule, 1908 zu Tallinn und das Kaiser Alexander II Gymnasium, 1913 daselbst. Von 1913 bis 1918 studierte ich Chemie an der chemischen Abteilung der Physiko-mathematischen Fakultät der Kaiserlichen Universität zu Jurjew (Dorpat).

Von Sept. 1918 bis Mai 1919 war ich als Oberlehrer der Physik und Chemie an der Privat Ober-Realschule in Tallinn tätig. Von Mai 1919 bis Juli 1921 arbeitete ich als Diplomand in dem "Department of Chemical Technology, the Imperial College of Science and Technology", South Kensington, London, und erwarb das Diplom "*Member of the Imperial College of Science and Technology*" (D. I. C.). Nach der Vorlegung einer Magister-Dissertation ("The Chemical Composition of the M.-Ordovician oil-bearing mineral Kukersite") an der Universität zu London, erwarb ich 1922 die Würde *Master of Science*.

1922—1923 war ich als Dozent der organischen Chemie an der Universität Tartu (Dorpat) tätig. Seit 1923 bin ich Professor für organische Chemie und Leiter des Laboratoriums für Brennschiefer-Forschung daselbst.

Im Sommer-Semester 1926 arbeitete ich als Fachhörer im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David an der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich; 1927—1928 als „Research Fellow“ an der Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A. und im Winter-Semester 1933/34 als Fachhörer im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka an der E. T. H. in Zürich.

Ich habe über 20 wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der reinen und angew. Chemie veröffentlicht.