

271895



ÜBER DIE POLYMERISATION
DES
2, 4 HEXADIENS.

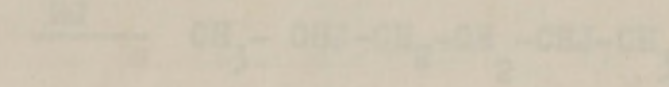


Von

stud. chem GUNNAR FRANZ.

Tartu 1931.

87158



DARSTELLUNG DES 2,4 HEXADIENS.

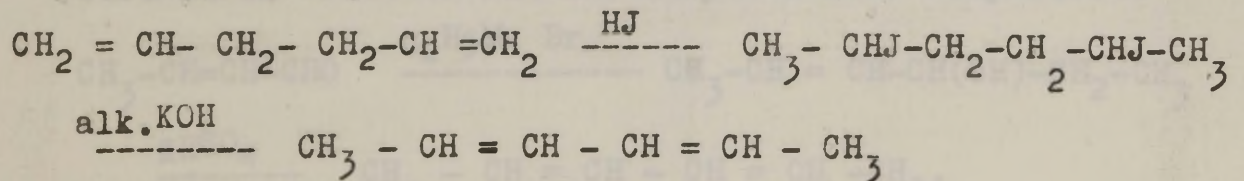
Die Herstellung des 2,4 Hexadiens war eine unumgängliche Vorarbeit der Polymerisationsversuche. Da schon Spuren von Verunreinigungen einen gewissen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit haben, diese jedoch von der Darstellungsweise abhängen, so sei hier dieselbe näher beschrieben.

LITERATURANGABE.

- I. G. Griner, Annales de Chimie et de Physique VI 26 (1892).
- II. M. Schram, B. 30 S. 638 (1897).
- III. Duden u. Lemme, B. 35, S.1338 (1902)
- IV. J. Reif, B. 41. S. 2744, (1908).
- V. Kyriakides, Am. Journal 36. (1914).

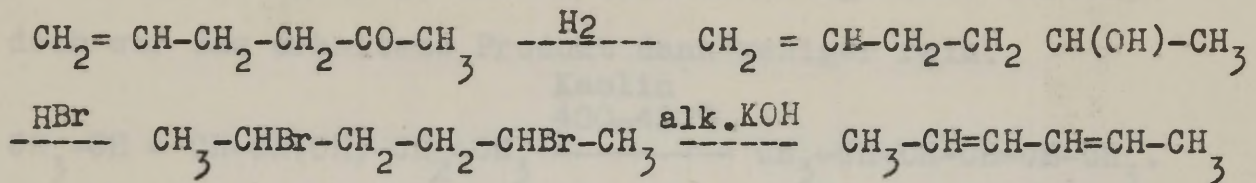
Es seien hier in kurzen Zügen die einzelnen Methoden referiert.

I. G. Griner geht aus von Diallyl. Durch Addition von gasförmiger Jodwasserstoffsäure in der Kälte, erhält er 2,5 Dijodhexan, welches mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge 2,4 Hexadien liefert.

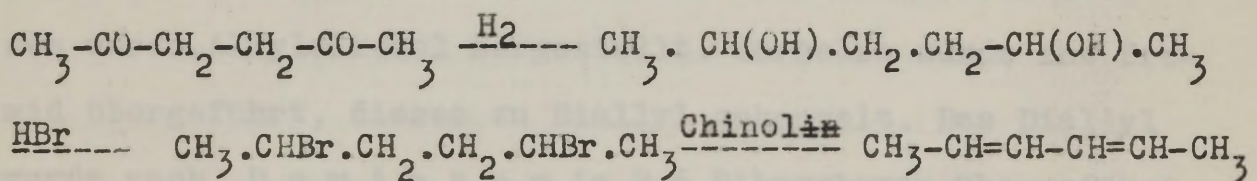


II. M. S c h r a m geht aus vom Allylacetone.

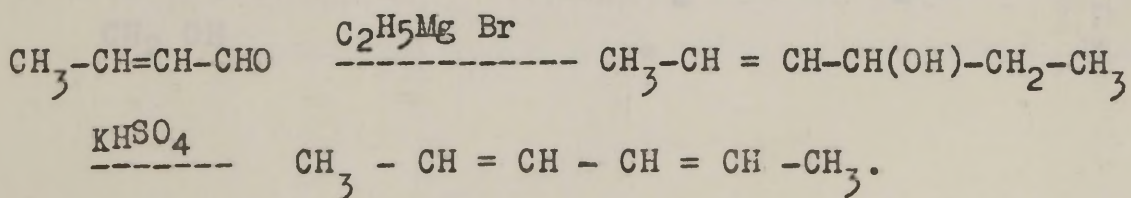
Dieses wird zuerst hydriert. Das entstandene Butallyl-methylcarbinol wird mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure in der Kälte gesättigt. Nach mehrtägigem Stehen entsteht 2,5 Dibromhexan, welches mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge 2,4 Hexadien liefert.



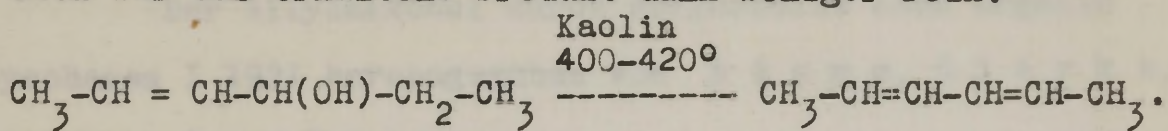
III. D u d e n und L e m m e gehen aus vom Acetonylacetone. Dieses wird mit Natriumamalgam zu 2,5 Hexandiol reduziert. Durch Kochen letzterer Verbindung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure entsteht 2,5 Dibromhexan. Die Bromwasserstoffabspaltung wird hier nicht mit alkoholischer Kalilauge, sondern durch Erhitzen mit Chinolin auf 140° erreicht.



IV. J. R e i f kuppelt Crotonaldehyd mit Äthylmagnesiumbromid. Der auf diese Weise erhaltene Hexen(2)ol(4) wird durch Erhitzen mit Kaliumhydrogensulfat dehydriert.

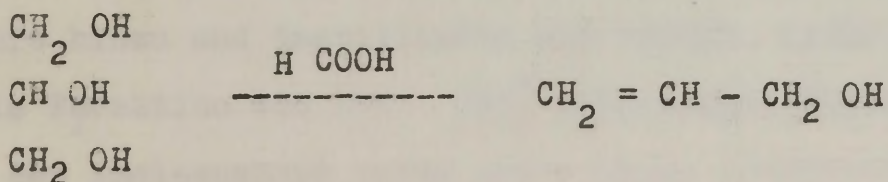


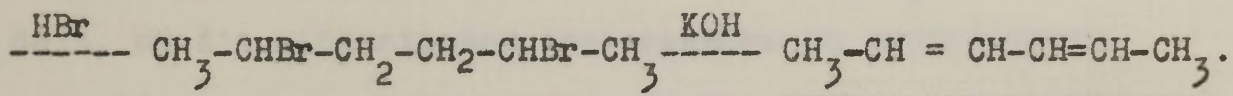
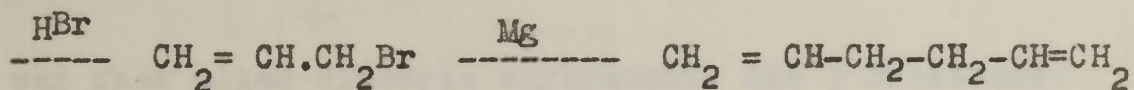
V. K y r i a k i d e s geht aus vom Hexen(2)ol(4), welches er nach Reif's Vorschrift erhält. Dehydriert wird der Alkohol jedoch nicht mit Kaliumhydrosulfat, sondern durch Destillation über auf 400 - 420° erhitztes Kaolin, bei einem Druck von 60-75 mm. Diese Operation ist von ihm auch unter gewöhnlichem Druck ausgeführt worden, doch war das erhaltene Produkt dann weniger rein.



D A R S T E L L U N G D E S H E X A D I E N's (2,4).

Das Hexadien (2,4) wurde über das 2,5 Dibromhexan, welches nach D e m j a n o w (*M.* 48. S.921) erhalten wurde, dargestellt. Der Weg der Synthese war folgender: die Hauptausgangsprodukte waren Glycerin und Ameisensäure. Aus denen wurde Allylalkohol hergestellt. Derselbe wurde ins Bromid übergeführt, dieses zu Diallyl gekuppelt. Das Diallyl wurde nach D e m j a n o w in 2,5 Dibromhexan übergeführt, welches dann mit alkoholischer Kalilauge 2,4 Hexadien gab.





1. ALLYLALKOHOL.

Der Allylalkohol wurde hergestellt nach Organic Syntheses I 1921 herausgegeben von Adams, Clarke, Conant u. Kamm.

In einen 5-Literkolben wurden 2 Kg. Glycerin und 800 gr 85%-ige technische Ameisensäure eingetragen. Der Kolben wurde mit einem Liebigkühler und Vorlage verbunden. Die Temperatur wurde mit dem Thermometer in der Flüssigkeit gemessen. Das Gemisch wurde dann schnell mit einem Ringbrenner erhitzt, so dass die Temperatur von 195° im Laufe von $\frac{1}{2}$ - $\frac{3}{4}$ Stunde erreicht wurde. Bei zu langsamem Erhitzen bildet sich mehr Akrolein, was die Ausbeute an Allylalkohol verschlechtert. Aufgefangen wurde die Fraktion von 195° - 260°. Nachdem die Flüssigkeit sich auf 125 - 100° abgekühlt hatte, fügte man von neuem 500 gr 85%-ige Ameisensäure hinzu und destillierte wie vorher, indem wieder nur die Fraktion von 195 - 260° aufgefangen wurde. Das Zufügen der Ameisensäure wurde noch einmal vorgenommen, dann

war fast alles Glycerin verbraucht. Die 3 Fraktionen von $195 - 260^{\circ}$ wurden vereinigt und mit K_2CO_3 behandelt, um die mitgerissene Ameisensäure zu neutralisieren. Die neutrale Lösung wurde fraktioniert, indem nur das bis 103° Übergehende aufgefangen wurde. Erhalten wurde ein ca 68 - 70%-iger Allylalkohol. Die Ausbeute stimmte mit der in der Literatur angegebenen (45-47%) überein.

2. A L L Y L B R O M I D.

Das Allylbromid wurde gleichfalls nach Organic Syntheses I 1921 hergestellt.

In einen 3-Literkolben wurden 385 ccm wässrigen Allylalkohols und 1000 gr 48%-ige Bromwasserstoffsäure eingetragen. Der Kolben wurde mit einem Liebigkühler, Rührwerk und Tropftrichter versehen. Unter stetem Rühren wurden dann 600 gr konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Nachdem alle Schwefelsäure zugetropft war, wurde gleichfalls unter Rühren das Allylbromid auf einem Wasserbade überdestilliert. Das Rohprodukt wurde mit $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und fraktioniert. Kp. $69-72^{\circ}$.

Die Ausbeute war wie in der Literatur etwa 90%.

3. D I A L L Y L .

Das Diallyl wurde hergestellt nach C o r t e s e
Am. Chem. Soc. 51, S. 2266. (1929).

In einem 2-Literkolben wurden 75 gr Magnesium -
schnittel mit 150 ccm absolutem Äther bedeckt, und dann
so schnell wie möglich 600 gr Allylbromid zu je 5 gr zu-
gefügt, wobei jedesmal abgewartet wurde bis die Reaktion
aufgehört hatte. Nachdem alles Allylbromid zugefügt war,
wurden noch 50 ccm Äther zugefügt und die Mischung eini-
ge Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde die Misch-
ung auf einem Ölbad destilliert, wobei Äther, Diallyl und
unverändertes Bromid übergangen. Das Destillat wurde in
einem Literkolben mit 25 gr Magnesiumschnitteln zusamen-
gebracht und am Rückflusskühler erhitzt bis neu zugefüg-
tes Magnesium sich nicht mehr veränderte. Dann wurde das
Reaktionsgemisch wieder auf einem Ölbad abdestilliert.
Das Destillat, das jetzt nur noch aus Äther und Diallyl
bestand wurde mit konzentrierter Salzsäure gewaschen, in-
dem jedesmal das gleiche Volumen Salzsäure zugefügt wur-
de, bis aller Äther entfernt war. Das wurde daran erkannt,
dass das Volumen des Diallyls konstant blieb. Das Rohdi-
allyl wurde mit 10%-igem NaOH und H₂O gewaschen, schliess-
lich über CaCl₂ getrocknet und fraktioniert. Kp. 59-61°.

Die Ausbeute an Rohdiallyl war wie in der Litera-
tur um 70% der Theorie.

4. 2,5 DIBROMHEXAN .

Das 2,5 Dibromhexan wurde nach D e m j a n o w (*Ж.* 48. S.921) hergestellt.

Ins Diallyl, welches sich in einer Kältemischung befand, wurde unter Turbinieren gasförmige Bromwasserstoffsäure eingeleitet. Der Bromwasserstoff wurde aus Calciumbromid und 85%-iger Bromwasserstoffsäure hergestellt. Um das Gas zu trocknen, wurde es durch ein CaBr_2 -Rohr geleitet. Das Diallyl wurde so lange mit Bromwasserstoff behandelt, bis die Gewichtszunahme den von der Theorie geforderten Wert erreicht hatte. Bei dieser Reaktion entstehen gleichzeitig die Meso- und Razemform. Die Mesoform ist fest (F.P. $38,2^\circ$), die Razemform flüssig. Durch intensives Abkühlen nach der Reaktion konnten etwa 35 - 45% des Reaktionsproduktes als kristalline Mesoverbindung erhalten werden. Die Kristalle wurden scharf abgesaugt, mit Wasser - Alkohol gewaschen und zeigten nach dem Trocknen im Exsikkator den F.P. 38° .

Das flüssige Produkt wurde mit Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen über CaCl_2 getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion hatte den Kp. $88-92^\circ$ bei 9 - 10 mm. Die Ausbeute an Rohprodukt war ca 70% der Theorie. Es muss jedoch gesagt werden, dass das verwandte Dial-

lyl etwas ätherhaltig war, da es für diese Reaktion nicht wichtig war die schwierige Entfernung der letzten Ätherreste vorzunehmen.

5. 2,4 HEXADIEN .

Das erhaltene 2,5 Dibromhexan wurde mit möglichst konzentrierter äthylalkoholischer Kalilauge (ca 20%) 1 - 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Kalilauge wurde in einem Überschuss von 30-40% angewandt. Nach der Reaktion wurde dem Reaktionsgemisch Wasser zugesetzt bis sich alles ausgeschiedene Kaliumbromid gelöst hatte. Der oben schwimmende Kohlenwasserstoff wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen, um den Alkohol zu entfernen. Dann wurde er über CaCl_2 getrocknet und mehrfach mit einer Widmerkolonne über metallischem Natrium fraktioniert. Die Ausbeute an Rohprodukt war um 50% der Theorie. Die mittelmässige Ausbeute erklärt sich durch teilweise Ätherbildung.

Das feste und das flüssige 2,5Dibromhexan wurden getrennt, mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Die beiden Produkte wurden ebenfalls getrennt fraktioniert, und die in den verschiedenen Temperaturintervallen übergegangenen Tropfenzahlen graphisch dargestellt. Es ergaben sich innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Kurven, woraufhin die bei-

den Produkte vereinigt wurden. In beiden ging die Hauptmenge im Intervall von 77 - 84° über.

Die Literaturangaben über den Siedepunkt waren recht verschieden. Sie seien hier angeführt :

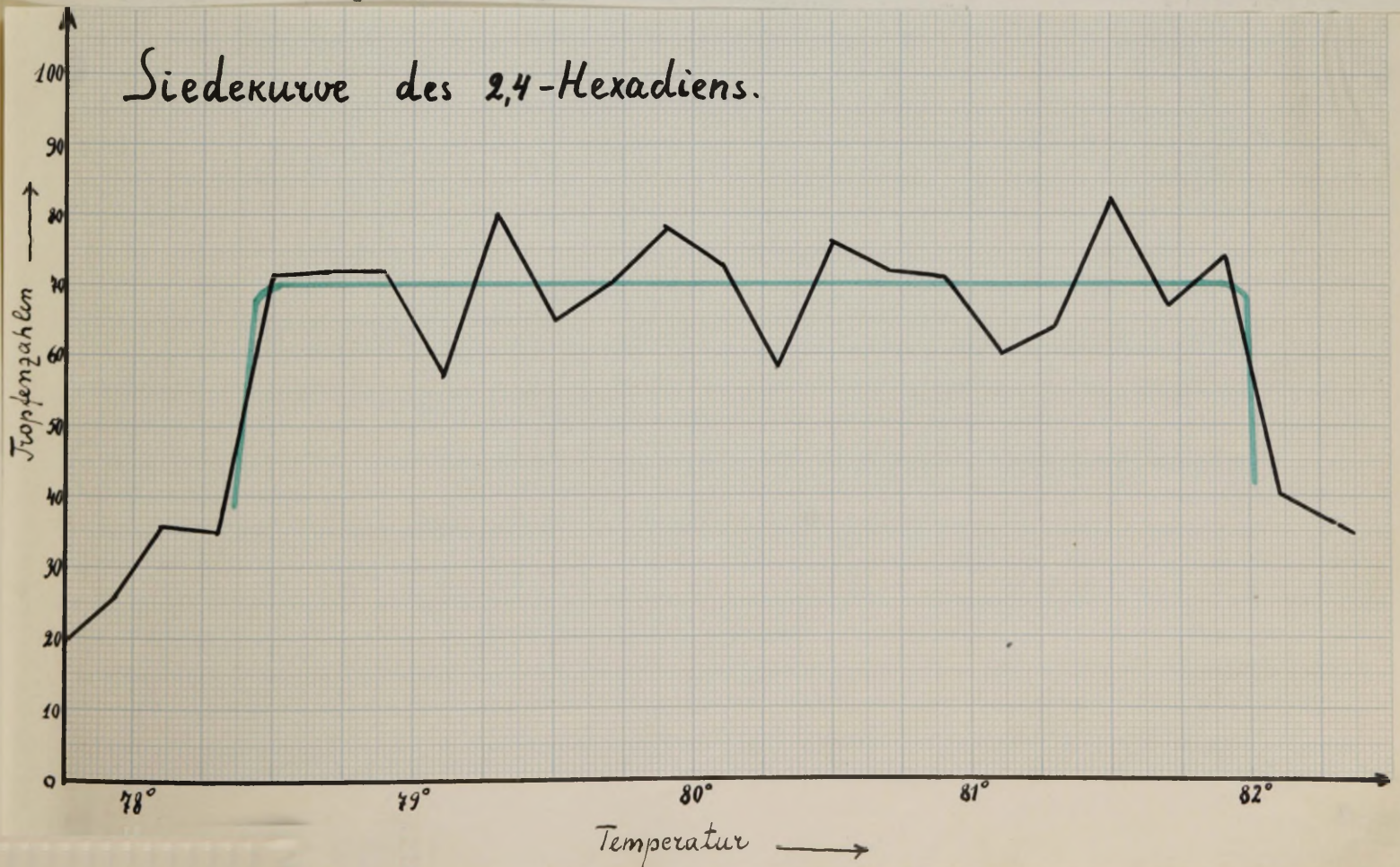
G. Griner	-	77 - 82°
M. Schram	-	87 - 89°
Duden u. Lemme	-	87 - 89°
J. Reif	-	80 - 82°
S. W. Brühl, B.41-		77 - 78°
Kyriakides :		
a) Dehydration im Vakuum	-	78 - 82°
b) " bei 760mm	-	80 - 84°

Um Klarheit zu schaffen wurde die Gesamtmenge des Kohlenwasserstoffes unter Tropfenzählung mit einem Widmer sorgfältig fraktioniert.

Die erhaltenen Tropfenzahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst ;

Temperatur	Tropfen- zahl.	Temperatur	Tropfen- zahl.	Temperatur	Tropfen- zahl.
77,0°		79,0°		81,0°	
	19		57		43
77,2°	26	79,2°	80	81,2°	64
77,4°	12	79,4°	65	81,4°	67
77,4°	24	79,6°	71	81,6°	74
77,6°	26	79,8°	78	81,8°	40
77,8°	36	80,0°	73	82,0°	36
78,0°	35	80,2°	58	82,2°	26
78,2°	71	80,4°	76	82,4°	12
78,4°	72	80,6°	72	82,6°	14
78,6°	72	80,8°	88	82,8°	15
78,8°	72	81,0°		83,0°	
79,0°					

Graphisch dargestellt ergab sich nachstehende Kurve.



Für die folgenden Untersuchungen wurde nur die Fraktion von 78,5 - 81,9° benutzt.

Auch die Konstanten des 2,4 Hexadiens waren in der Literatur sehr verschieden angegeben. Es ergibt sich folgendes Bild :

G. G r i n e r	$D_4^{20} = 0,7073$	-----
D u d e n u. L e m m e	$D_4^{20} = 0,7727$	$n_D^{20} 1,4450$
J. R e i f	$D_4^{21} = 0,7177$	$n_D^{21} 1,4461$
B r ü h l	$D_4^{12,5} = 0,7273$	$n_D^{12,5} 1,4559$

Da die Grenzen der Konstanten, besonders der Dichte sehr weit auseinanderliegen, (0,7073 - 0,7727), so sei zum Vergleich die entsprechende homologe Reihe angeführt. Es ergibt sich folgendes Bild.

2,4 Pentadien	$CH_3-CH = CH-CH = CH . H$	$D_4^{24} = 0,6794$
2,4 Hexadien	$CH_3-CH = CH-CH = CH . CH_3$	-----
2,4 Heptadien	$CH_3-CH = CH-CH = CH . CH_2 . CH_3$	$D_4^{21,5} = 0,7327$

Auf Grund dieser Reihe ergibt es sich, dass die Dichte bei $D_4^{20} = 0,707$ liegen muss, was auch mit mehreren Forschern übereinstimmt.

Das für die folgenden Untersuchungen verwandte 2,4 Hexadien hatte folgende Konstanten :

Kp. = 78,5 - 81,9°; $D_4^{20} = 0,7123$; $n_D^{20} = 1,4451$.

Die gefundene Molekularrefraktion $M_D = 30,68$

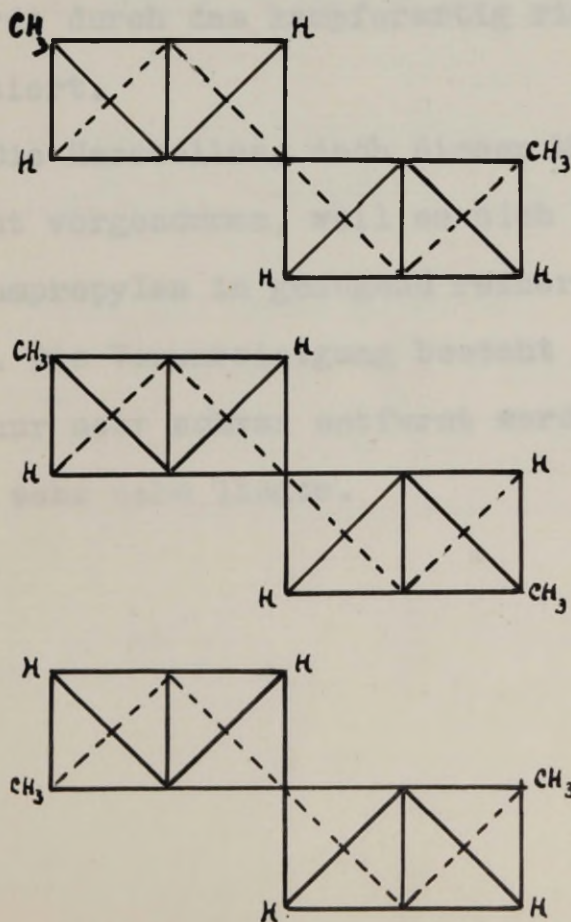
" berechnete " " $M_D = 28,97$

Daraus ergibt sich für die, durch die konjugierten Doppelbindungen hervorgerufene Exaltation $EM = 1,71$.

S. W. B r ü h l , der die optischen Eigenschaften des 2,4 Hexadiens untersucht hat, fand $EM = 1,71$. R o t h und E i s e n l o h r geben an $EM = 1,67$.

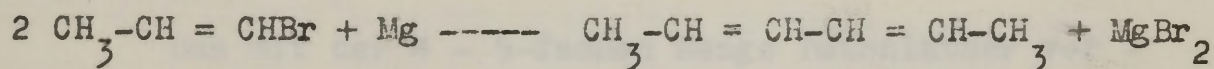
Auffällig sind die weiten Grenzen innerhalb deren der Kohlenwasserstoff siedet. Sie sind jedoch vollkommen erklärlich, wenn man in Betracht zieht, dass dieser Kohlenwasserstoff in drei isomeren Formen auftreten kann.

G. G r i n e r gibt in seiner Arbeit folgende Strukturformeln für das 2,4 Hexadien an.

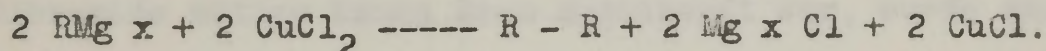


Die einzelnen Isomeren zu trennen ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Zum Schluss des synthetischen Teils möge noch erwähnt sein, dass ein Versuch gemacht wurde vom α -Brompropylen zum 2,4 Hexadien zu gelangen, analog wie aus Allylbromid zu Diallyl.



Die Reaktion verlief nicht so glatt wie beim Diallyl und es musste die kuppelnde Wirkung des Kuprichlorids benutzt werden. Diese Reaktion verläuft nach B. 57, S.322, (1924) wie folgt:



Der Versuch lehrte, dass man auf diesem Wege zum 2,4 Hexadien gelangen kann, Der gebildete Kohlenwasserstoff wurde durch das kampferartig riechende Tetrabromid identifiziert.

Die Herstellung nach dieser Methode wurde nur deshalb nicht vorgenommen, weil es sich herausstellte, dass das α -Brompropylen in genügend reiner Form schwer zugänglich ist. Die Verunreinigung besteht in β -Brompropylen, welches nur sehr schwer entfernt werden kann, da die Siedepunkte sehr nahe liegen.

D a s D I B R O M I D D E S 2,4 H E X A D I E N S.

Das Dibromid des 2,4 Hexadiens hat die Strukturformel $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH=CH-CHBr-CH}_3$. Es wurde wie folgt hergestellt.

Das mit der 4 - 5-fachen Menge Petroläther verdünnte Hexadien wurde in eine Kältemischung gebracht und unter stetem Turbinieren aus einer Bürette reines Brom zutropft. Das Zutropfen geschah so langsam, dass die Temperatur nicht über -5° steigen konnte. Nachdem die zur Bildung des Dibromids nötige Menge Brom zutropft war, wurde das Reaktionsgemisch mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft und das Bromid im Vakuum, im Stickstoffstrom fraktioniert.

Es hatte die Konstanten:

$$\text{Kp. } 82 - 87^\circ; \quad D_4^{20} = 1,6222$$

Duden und Lemme geben an:

$$\text{Kp. }_{12-14\text{mm}} 94 - 96^\circ; \quad D_4^{20} = 1,6312.$$

E. H. F a r m e r, S. D. L a w r e n c e und
W. D. S c o t t, Journ. Chem. Soc. London 1930- S. 510, geben an :

$$\text{Kp. }_{8-11\text{mm}} = 85^\circ; \quad D_4^{19} = 1,622.$$

Der Siedeintervall von 5° lässt sich leicht erklären, wenn man in Betracht zieht, dass hier 4 Isomere möglich sind : Meso -, Razem-, cis- und trans-Formen. Es wurde der Versuch gemacht, das Bromid mit Platinschwarz und Wasserstoff zu hydrieren. In diesem Fall wäre man zum 2,5 Dibromhexan gelangt, bei dem die Meso- und Razemform bekannt und leicht trennbar sind. Die Hydrierung gelang jedoch nicht. Das steht ganz im Einklang mit der Literaturangabe B. 51, S. 578 (1918), wo K. R o s e n m u n d und F. Z e t s c h e gezeigt haben, dass sich ungesättigte Halogenverbindungen nicht hydrieren lassen.

E I N W I R K U N G V O N M A G N E S I U M A U F D A S D I B R O M I D .

Wenn man mit Magnesium in absolut ätherischer Lösung auf ein Dibromid einwirkt, so können folgende Fälle eintreten : der Kohlenwasserstoff kann regeneriert werden, es kann Ringbildung eintreten, und es können magnesiumorganische Verbindungen entstehen.

Zum Versuch wurden 1,2 gr (1/20 Mol) Magnesiumspäne in einem kleinen Kolben, der mit Rührwerk, Tropfrichter und Rückflusskühler versehen war, mit 25 ccm absolutem Äther bedeckt und mit einem Körnchen Jod aktiviert. Darauf wurden 12 gr. (1/20 Mol) Dibromid zugetropft und mit Äther nachgespült.

Nach der Reaktion war der Äther ganz klar, am Boden des Kolbens befand sich jedoch ein graues Öl. Dieses Öl war Magnesiumbromid der Formel $Mg Br_2 / (C_2H_5)_2 O / x$. Es war also keine magnesiumorganische Verbindung entstanden. Trotzdem wurde die Probe mit G i l m a n's Reaktiv gemacht, die negativ ausfiel. Um festzustellen, ob sich der Kohlenwasserstoff regeneriert, oder ob Ringschluss eingetreten war, wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und Schwefelsäure behandelt und der im Scheidetrichter abgetrennte Äther mit $CaCl_2$ getrocknet. Ein Teil des Äthers wurde mit Brom behandelt, bis sich dieses nicht mehr entfärbte. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb eine kristalline Masse, die mit einem öligen Produkt verunreinigt war. Das Produkt wurde aus Äther - Alkohol umkristallisiert. Es zeigte den für das Tetrabromid des 2,4 Hexadiens charakteristischen schwach kampferartigen Geruch. Der Schmelzpunkt wurde bestimmt und gefunden F.P. 170° theoretisch 180° .

Welche Menge des Dibromids mit dem Magnesium reagiert hatte, wurde wie folgt festgestellt.

Die, beim Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser zurückgebliebene wässrige Magnesiumbromidlösung wurde mit dem Waschwasser in einen Messkolben zu 250ccm gebracht und bis zur Marke aufgefüllt. Der Bromgehalt dieser Lösung

wurde dann mit titrierter AgNO_3 -Lösung ermittelt. Es fand sich, dass 7,737 gr Brom mit dem Magnesium verbunden waren. Danach waren also 97% des Dibromids in Reaktion getreten.

P O L Y M E R I S A T I O N .

Als Polymerisation bezeichnet man die Vereinigung zweier oder mehrerer Moleküle einer Verbindung zu einem Produkt von gleicher prozentischer Zusammensetzung, aber einem Vielfachen ihres Molekulargewichtes. Der Anzahl der vereinigten Moleküle entsprechend, wird das entstandene Produkt als Di - oder Polymer bezeichnet. Da die Polymerisation auf der Absättigung freier Valenzen oder Valenzreste beruht, so ist sie nur eine Eigenschaft ungesättigter Verbindungen. Die Polymerisation kann hervorgerufen werden durch Wärme, Licht, Katalysatoren und Druck. Die folgenden Versuche waren Wärmepolymerisationen unter möglicher Ausschaltung der anderen Faktoren.

Die Polymerisationsversuche sollten :

1. Die Polymerisationsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit darstellen.
2. Die Polymerisationsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur darstellen.
3. Feststellen wie gross das Verhältnis von Dimer zu Polymer im Polymerisat (= nach A bdestillie-

ren des Monomers hinterbleibender Rückstand = Dimer + Polymer) ist.

- a) Ob es bei konstanter Temperatur konstant ist.
 - b) Ob und wie es sich bei verschiedenen Temperaturen ändert.
4. Die Konstanten: Refraktion und Dichte als Funktionen der Temperatur und Zeit darstellen.
 5. Die Konstanten und die Struktur des Dimers feststellen.
 6. So weit es möglich das Polymer untersuchen.

Literatur : L e b e d e w. 45, (1913)
S. 1249.

P O L Y M E R I S A T I O N S V E R S U C H E .

Die Polymerisationsversuche wurden in einem elektrischen Ofen, der mit einem Thermoregulator versehen war, vorgenommen. Für jeden Versuch wurden etwa 10 ccm Substanz in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, aus dem die Luft durch Stickstoff verdrängt worden war, eingeschmolzen. Das Rohr wurde in den auf 50 ° unter der gewünschten Temperatur vorgewärmten Ofen gebracht und die Zeit von dem Punkt gerechnet, wo die Temperatur den gewünschten Wert erreich-

te, was etwa eine $\frac{1}{4}$ Stunde in Anspruch nahm.

Die Bestimmung der Konstanten geschah in der üblichen Weise.

Die Trennung der einzelnen Komponenten des Polymerisationsproduktes geschah durch fraktionierte Destillation. Das in einen tarierten 25 ccm. fassenden Fraktionierkolben eingewogene Polymerisationsprodukt wurde im Stickstoffstrom auf einem Paraffinbade bei ca 120° bis zum nahezu konstanten Gewicht destilliert. Absolut konstant konnte der Kolben wegen der Flüchtigkeit des Dimers bei 120° nicht erhalten werden. Der Unterschied betrug aber nur bei grösseren Polymerisationsgraden über 0,04 gr. Wägung des Kolbens ergab die Menge Polymerisat. Zur Trennung des letzteren im Dimer und Polymer wurde das Dimer im Vakuum, im Stickstoffstrom, bei 10 - 11 mm abdestilliert. Die Menge des gebildeten Dimers wurde aus der Differenz der Destillationsrückstände bestimmt. (Polymerisat -- Polymer = Dimer). Die Bestimmungsweise aus der Differenz und nicht aus dem aufgefangenen Dimer, wurde deshalb angewandt, weil ein blinder Versuch lehrte, dass das Dimer im Vakuum merklich flüchtig ist.

Es muss gesagt werden, dass die Destillationsmethode keine einwandfreie Methode ist, die, bei stets nach Möglichkeit gleichen Bedingungen, wohl befriedigende Resultate

tate liefert, die jedoch teilweise mehr relativ als absolut sind.

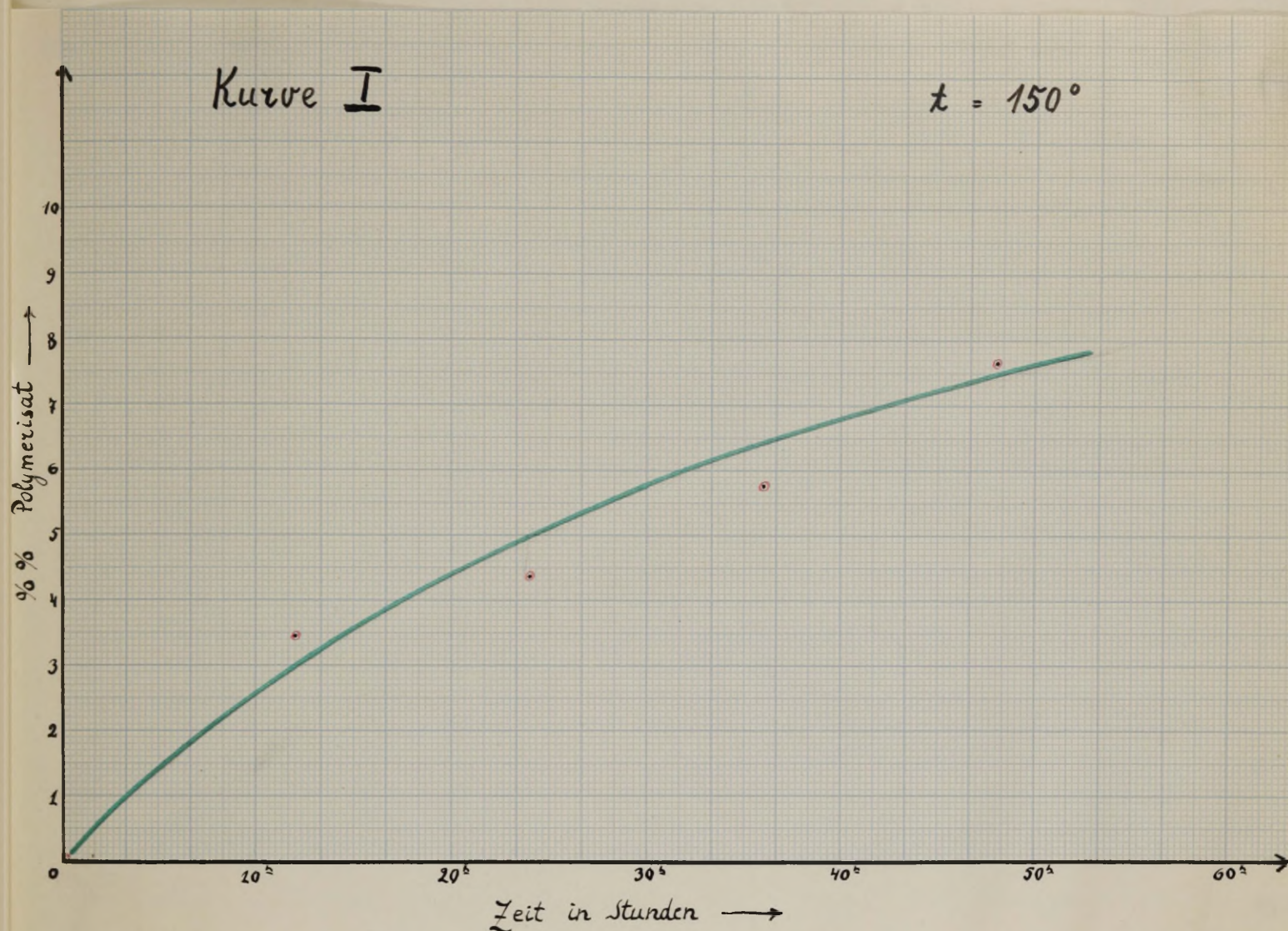
Polymerisationsversuche bei
konstanter Temperatur.

Die Polymerisationsversuche bei konstanter Temperatur und verschiedenen Zeiten wurden bei 150° vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I.

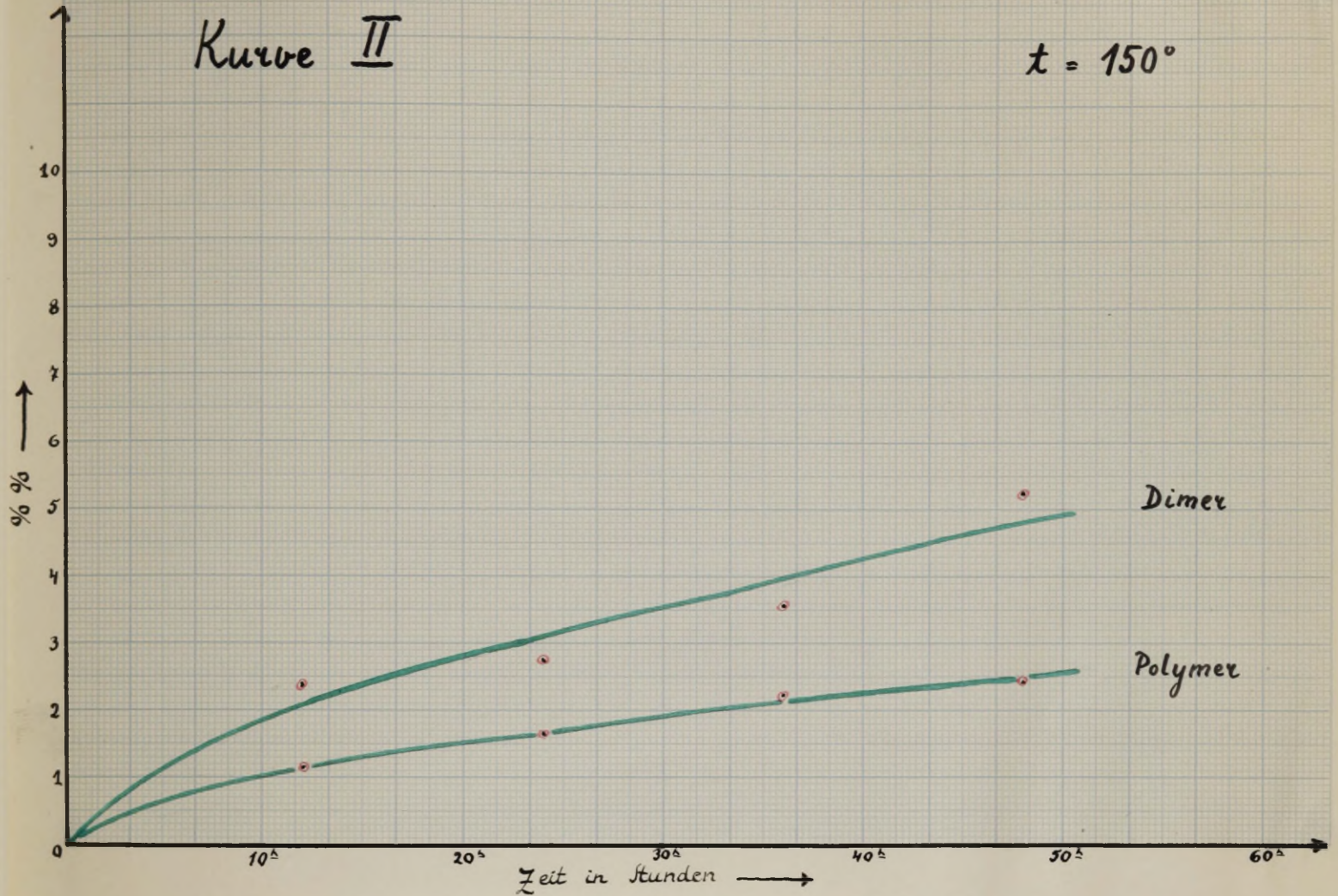
Zeit	n_D^{20}	D_4^{20}	% Poly- meri- sat.	% Polymer	% Dimer	<u>100 Polymer</u> Polymerisat.
0 ^h	1,4451	0,7123	0	0	0	-
12 ^h	1,4452	0,7157	3,45	1,11	2,34	32,2
24 ^h	1,4454	0,7185	4,38	1,64	2,74	37,4
36 ^h	1,4459	0,7201	5,78	2,21	3,57	38,2
48 ^h	1,4466	0,7230	7,67	2,41	5,26	31,4

Stellt man die erhaltenen Zahlen graphisch dar, so erhält man folgende Kurven.



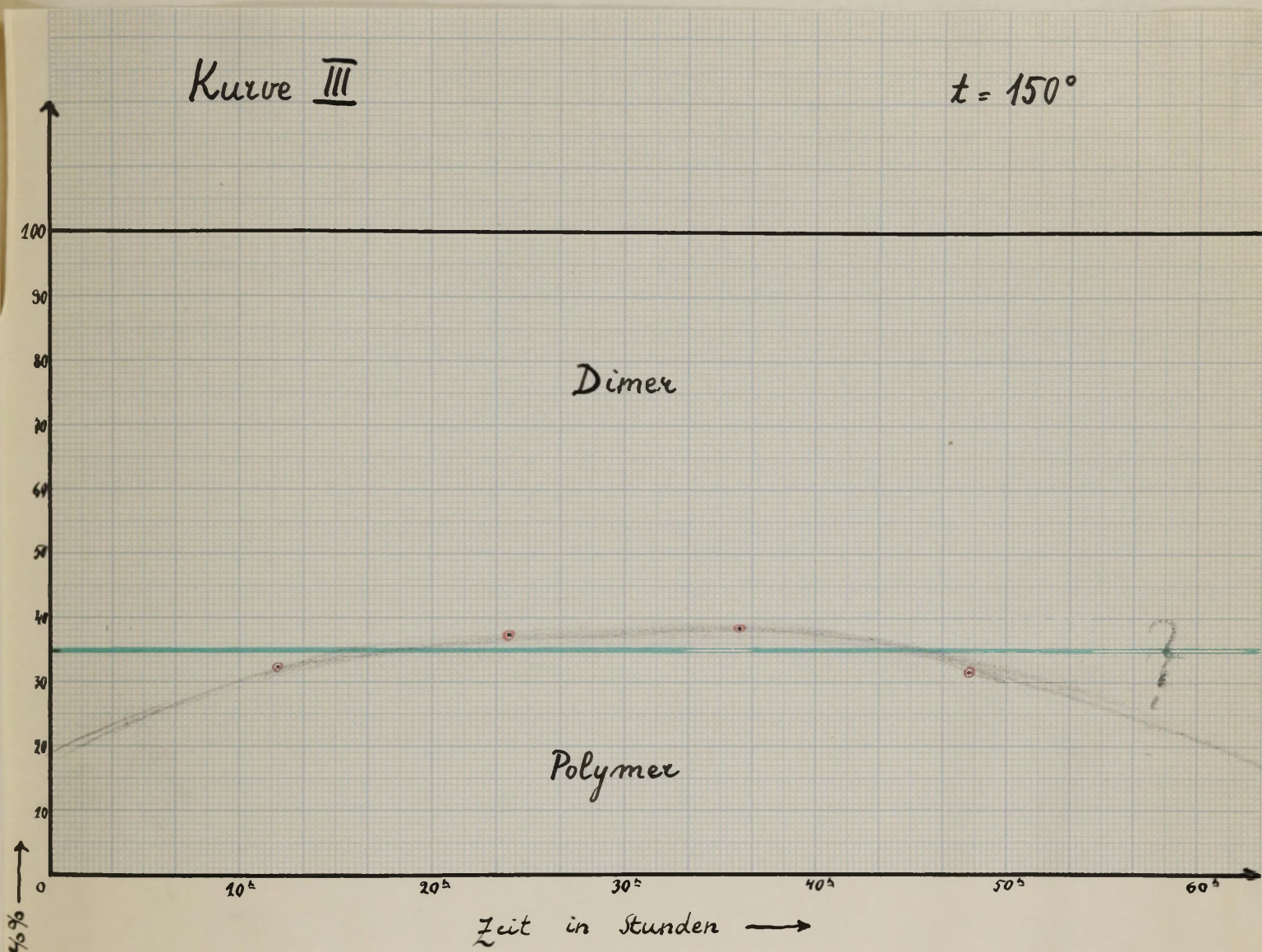
Die Kurve I stellt die Änderung des Polymerisationsgrades mit der Zeit dar. Die Abweichungen der Punkte von der Kurve haben ihren Ursprung in der ungenauen Bestimmbarkeit der gebildeten Dimermenge. Dieses zeigt die Kurve II in der Dimer und Polymer getrennt dargestellt sind.

Verhältnisse bei konstanter Temperatur konstant, dass gleich wie lange erhitzt wird. Diese Verhältnisse sind hier beobachtet.

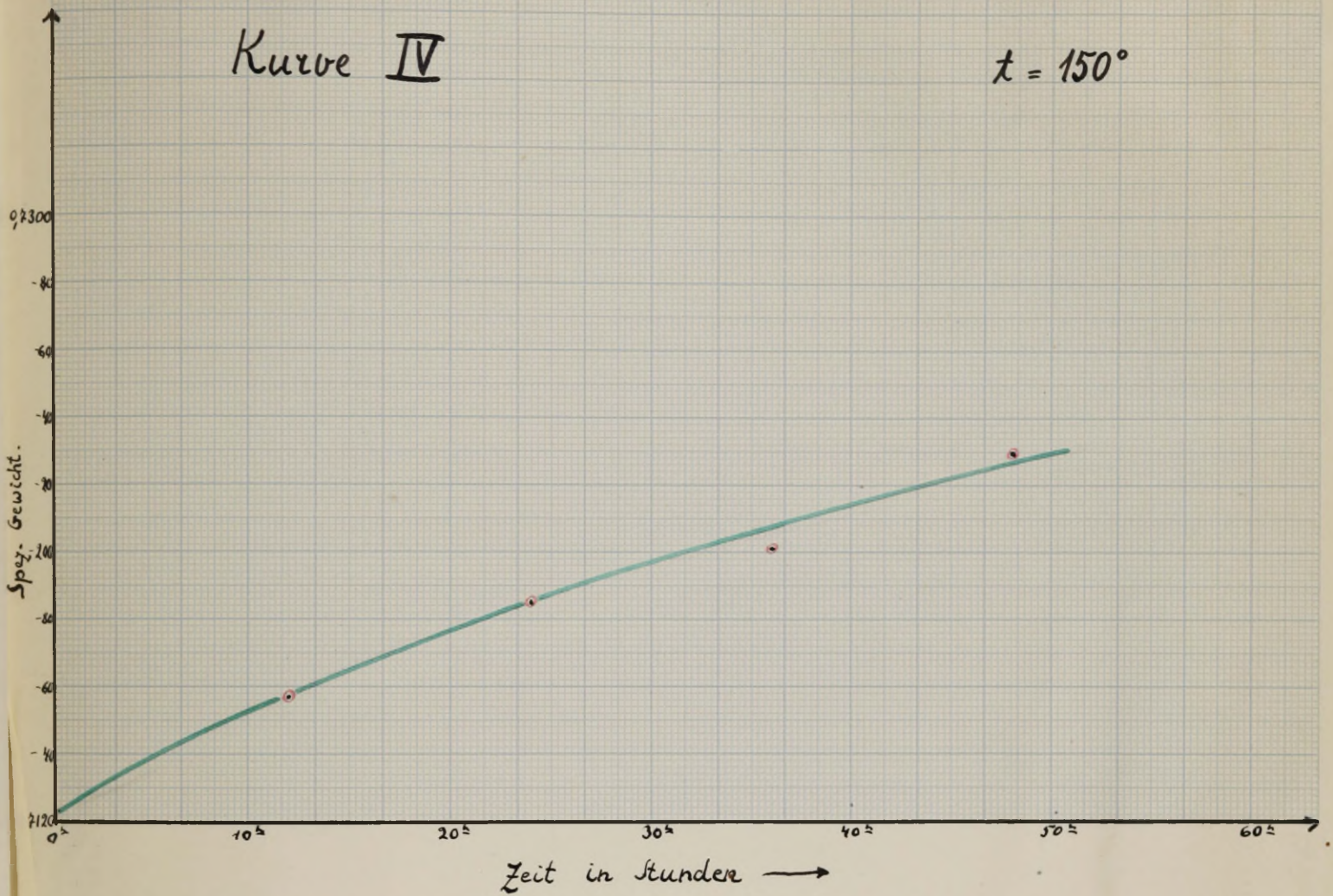


Aus dieser Zeichnung sieht man leicht, dass sich die Menge des gebildeten Polymers genauer bestimmen lässt, wie die des Dimers.

Kurve III zeigt das Verhältnis von Dimer zu Polymer im gebildeten Polymerisat. Nach Lebedew ist dieses Verhältnis bei konstanter Temperatur konstant, ganz gleich wie lange erhitzt wird. Diese Gesetzmässigkeit wurde auch hier beobachtet.



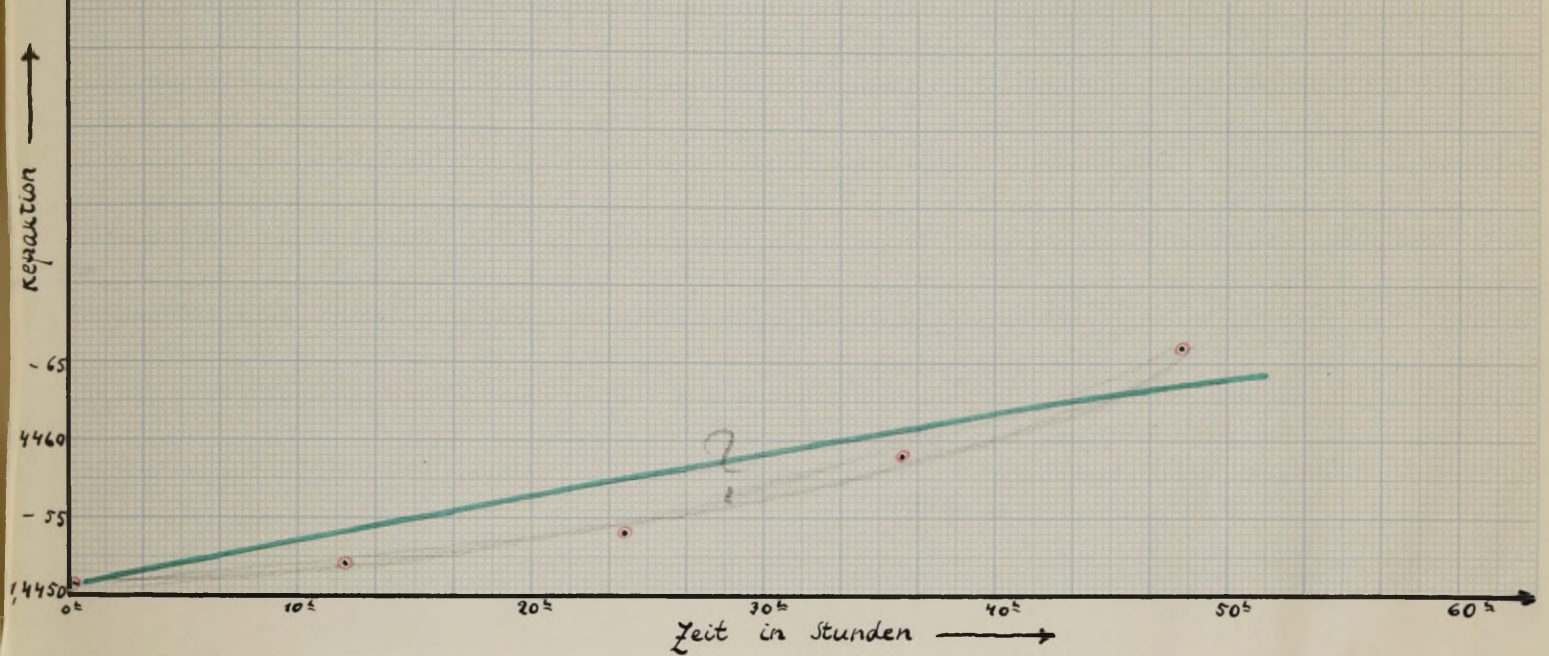
Die Kurve zeigt, dass bei 150° der Mittelwert bei 35,0% Polymer und 65,0% Dimer liegt.



Kurve IV und V veranschaulichen die Änderungen der Konstanten (Spez. Gewicht und Refraktion) mit dem Polymerisationsgrade.

Kurve V

$t = 150^\circ$



Die Kurve der Refraktion zeigt stärkere Abweichungen weil die Änderungen der Refraktion im Vergleich zur Fehlergrenze sehr klein sind. (Bei den vorliegenden kleinen Polymerisationsgraden).

Polymerisationsversuche
bei konstanter Zeit.

Bei den folgenden Polymerisationsversuchen, die bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen wurden, wurde als konstante Zeit 24^h genommen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle II zusammengefasst.

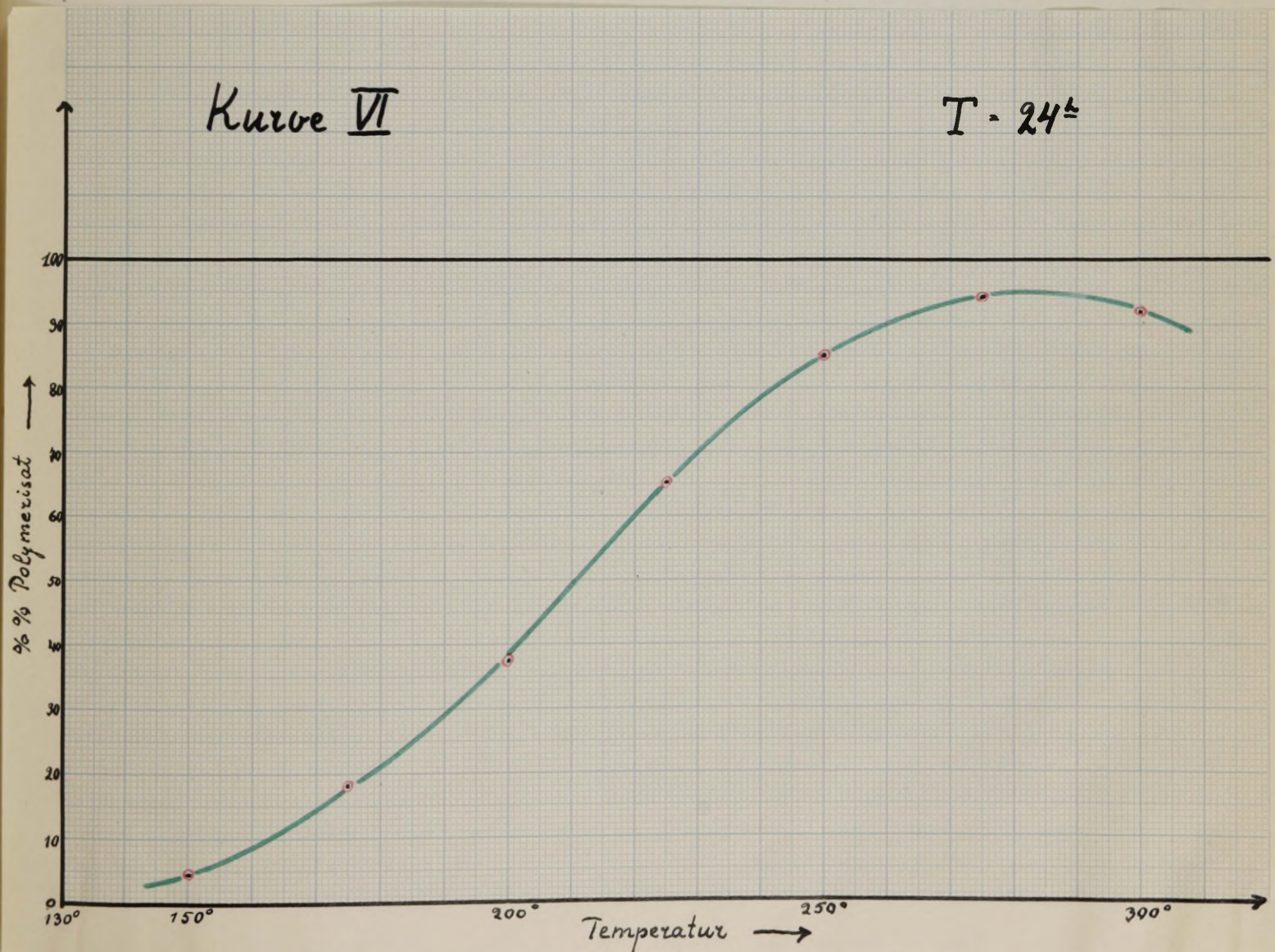
Tabelle II.

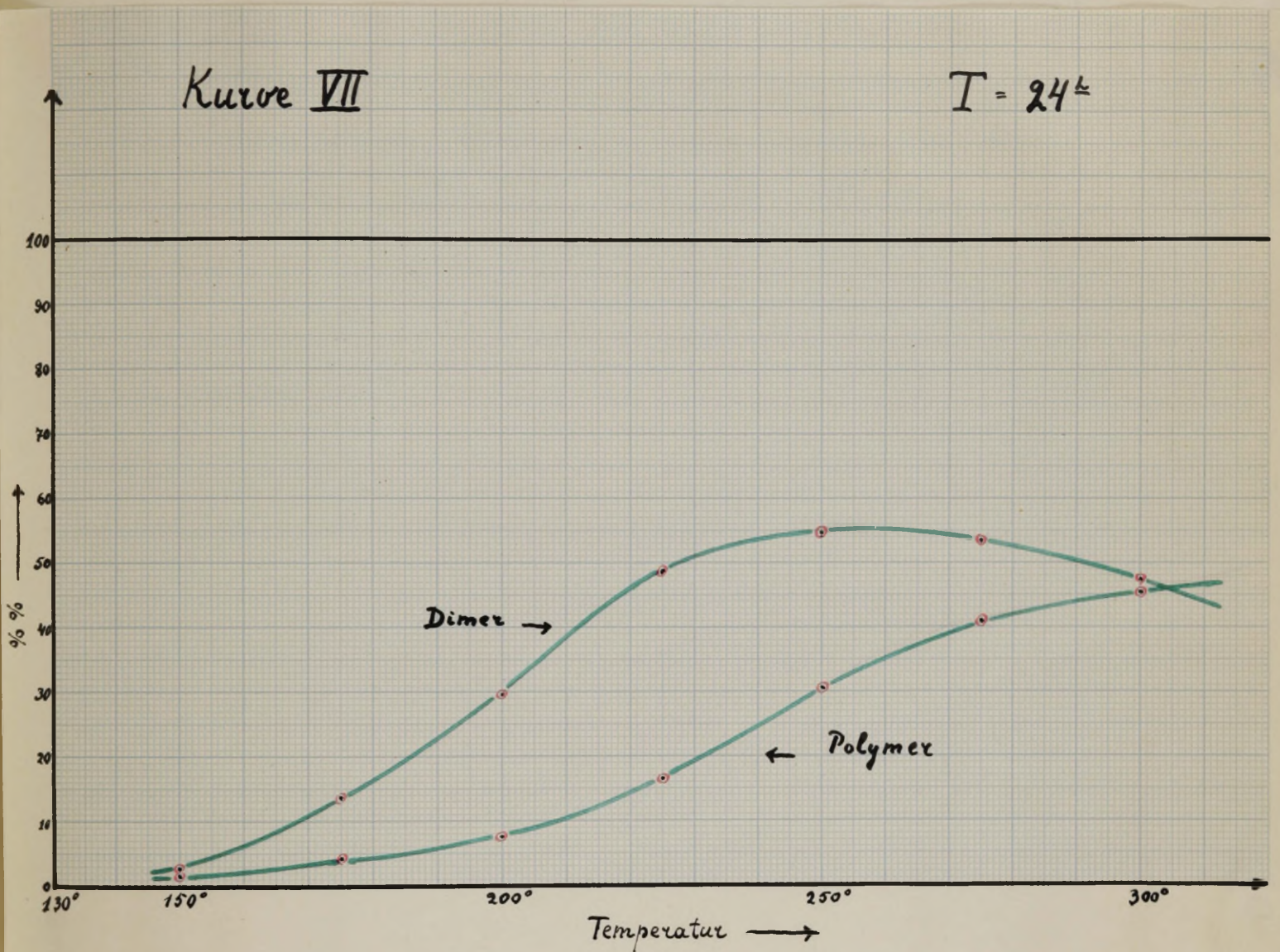
Temperatur	n_D^{20}	D_4^{20}	% Polymeri- sat.	% Poly- mer.	% Dimer	-100 Polymer Polymerisat.
150°	1,4454	0,7185	4,38	1,64	2,74	37,4
175°	1,4478	0,7329	18,17	4,28	13,89	23,56
200°	1,4530	0,7561	37,46	7,84	29,62	20,93
225°	1,4597	0,7853	65,24	16,52	48,72	25,32
250°	1,4699	0,8242	85,54	30,72	54,82	35,91
275°	1,4795	0,8489	94,35	40,94	53,41	43,39
300°	1,4890	0,8705	92,16	45,04	47,12	48,88
250° 6 h	1,4535	0,7650	41,88	10,06	31,82	24,01
250° 3 ^h	1,4520	0,7541	37,26	8,91	28,35	23,91

Stellt man die erhaltenen Zahlen graphisch dar, so erhält man die folgenden Kurven.

Kurve VI stellt die Zunahme des Polymerisationsgrades mit der Temperatur dar. Wie man aus der Zeichnung sieht, nimmt der Polymerisationsgrad mit höheren Tem-

peraturen (300°) wieder ab. Das lässt sich erklären durch Auftreten einer dem Krackungsprozess ähnlichen Erscheinung. Das Maximum des Polymerisationsgrades liegt unter den gegebenen Verhältnissen (Erhitzungsdauer = $24\frac{1}{2}$) mit 95% Polymerisat bei 280° .



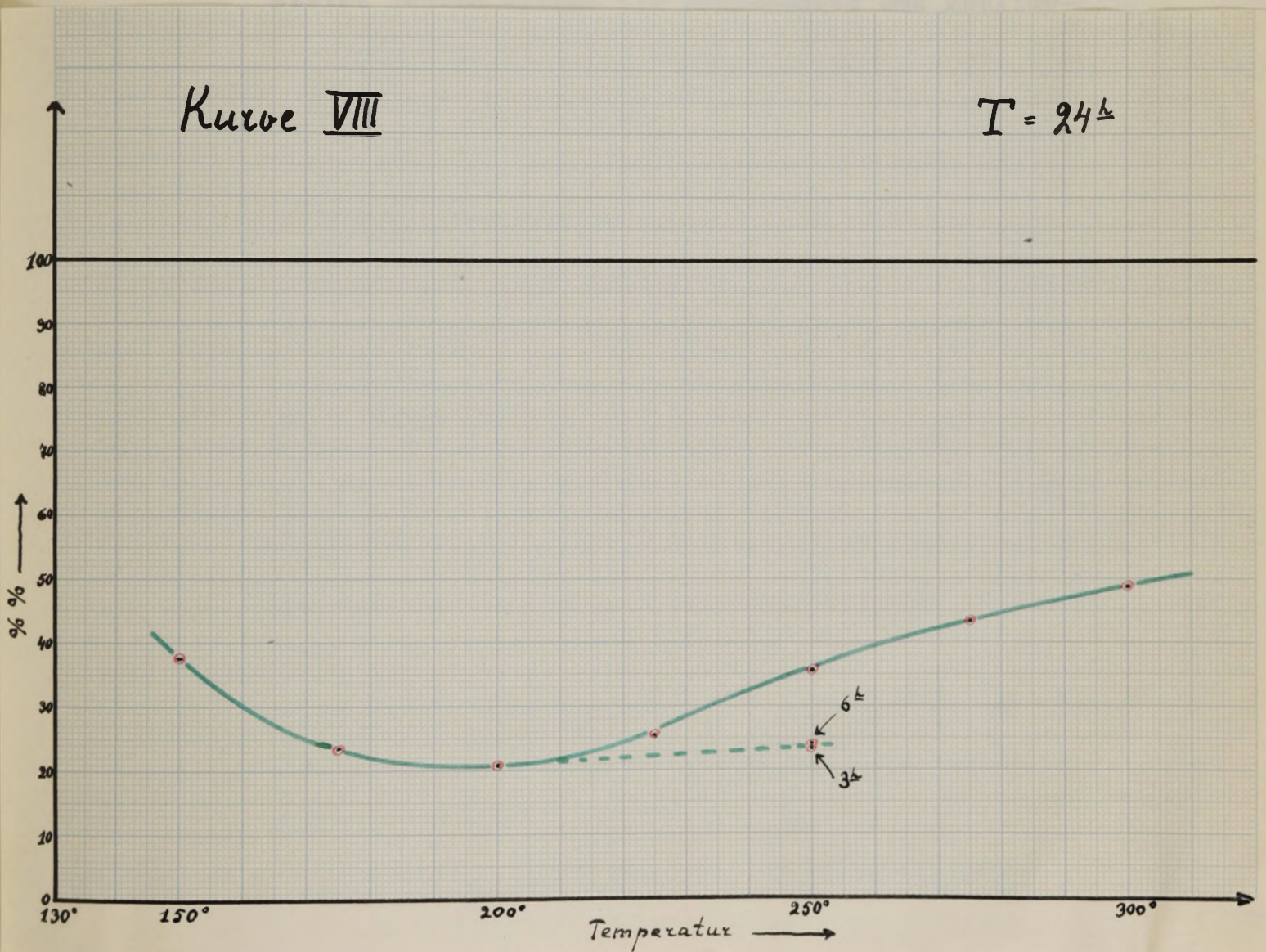


Die Kurve VII stellt die Zunahme von Dimer und Polymer mit steigender Temperatur getrennt dar.

Man sieht aus der Zeichnung, dass die Menge des gebildeten Polymers sich in stetem Wachstum befindet, während diejenige des Dimers ein Maximum erreicht. Bei den gegebenen Umständen (Erhitzungsdauer = 24^h) liegt

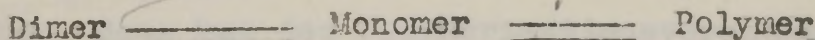
dieses Maximum mit 56% Dimer bei 255°.

Die Kurve VIII zeigt das Verhältnis von Dimer zu Polymer im Polymerisat bei verschiedenen Temperaturen. Nach L e b e d e w verschiebt sich dieses Verhältnis mit zunehmender Temperatur.

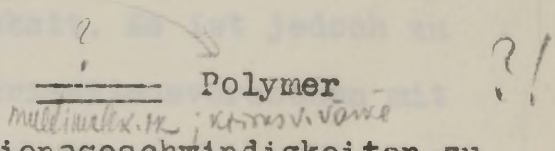


zu Gunsten des Dimers. D.h. bei höheren Temperaturen bildet sich mehr Dimer und weniger Polymer. Die Zeichnung zeigt, dass dieses von L e b e d e w gefundene Gesetz nur bei kleineren Polymerisationsgraden zutrifft. Bei höheren Polymerisationsgraden steigt jedoch wieder der Prozentsatz des gebildeten Polymers. Die Menge des erhaltenen Dimers erreicht also unter diesen Umständen ein Optimum . Unter den gegebenen Verhältnissen (Erhitzungsdauer = 24^h) wird dieses Optimum mit 80% Dimer bei 195° erreicht. Zum Beweis wurden zwei Versuche bei kürzeren Zeiten (3 und 6 h) bei 250° gemacht. Nun war der Polymerisationsgrad kleiner und es zeigte sich, ^{dass sich} infolgedessen mehr Dimer und weniger Polymer gebildet hatten. Dieses ist ganz verständlich wenn man in Betracht zieht, dass das Dimer seinerseits ins Polymer übergeht. Dieses ist auf zwei Wegen möglich.

Einerseits kann dieser Übergang über das Monomer erfolgen. Wir können annehmen, dass wir es mit 2 Gleichgewichten



und zwei verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten zu tun haben. Bei kleineren Polymerisationsgraden ist da-

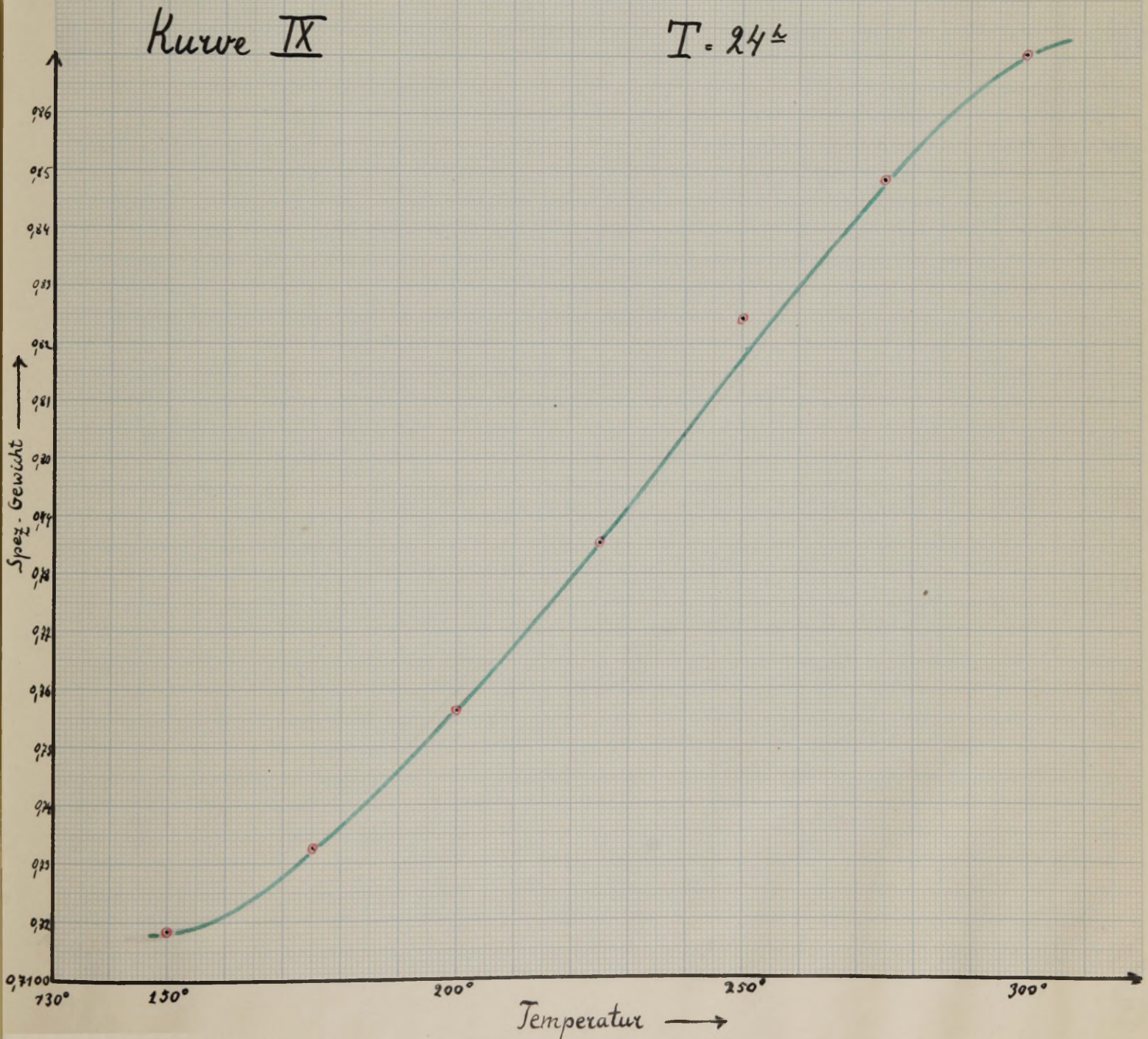


her, das Verhältnis von Dimer zu Polymer nur durch den Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt. Ist jedoch bei grösseren Polymerisationsgraden der grösste Teil des Monomers verbraucht, so verschiebt sich bei fortgesetztem Erhitzen das Gleichgewicht zu Gunsten der stabileren Verbindung, im vorliegenden Falle des Polymers.

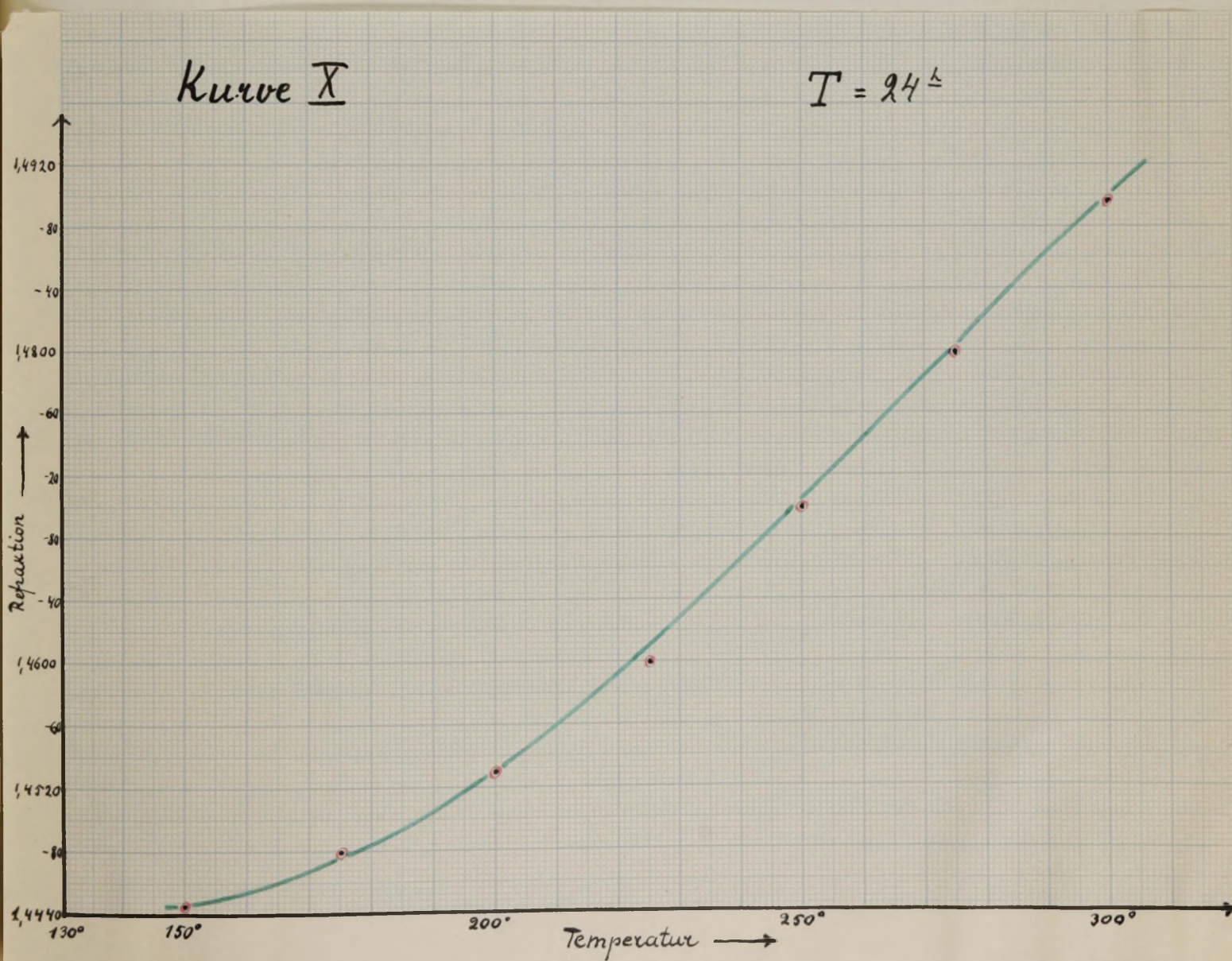
Andererseits ist aber auch die Annahme gerechtfertigt, dass das Dimer als ungesättigte Verbindung selbst der Ausgangsstoff eines Polymerisationsproduktes ist. Das in diesem Fall entstehende Polymer müsste verschieden sein von dem aus dem Monomer entstandenen. Um einige Anhaltspunkte zu gewinnen wurde versucht das Dimer zu polymerisieren. Es ergab sich dass bei 250° und 24^{h} Erhitzungsdauer das Dimer sich nur unbedeutend verändert hatte (Zunahme der Dichte um 0,001). Bei 300° und 18^{h} Erhitzungsdauer hatten sich jedoch 11,0% polymerisiert, ohne dass Auftreten von Monomer beobachtet wurde.

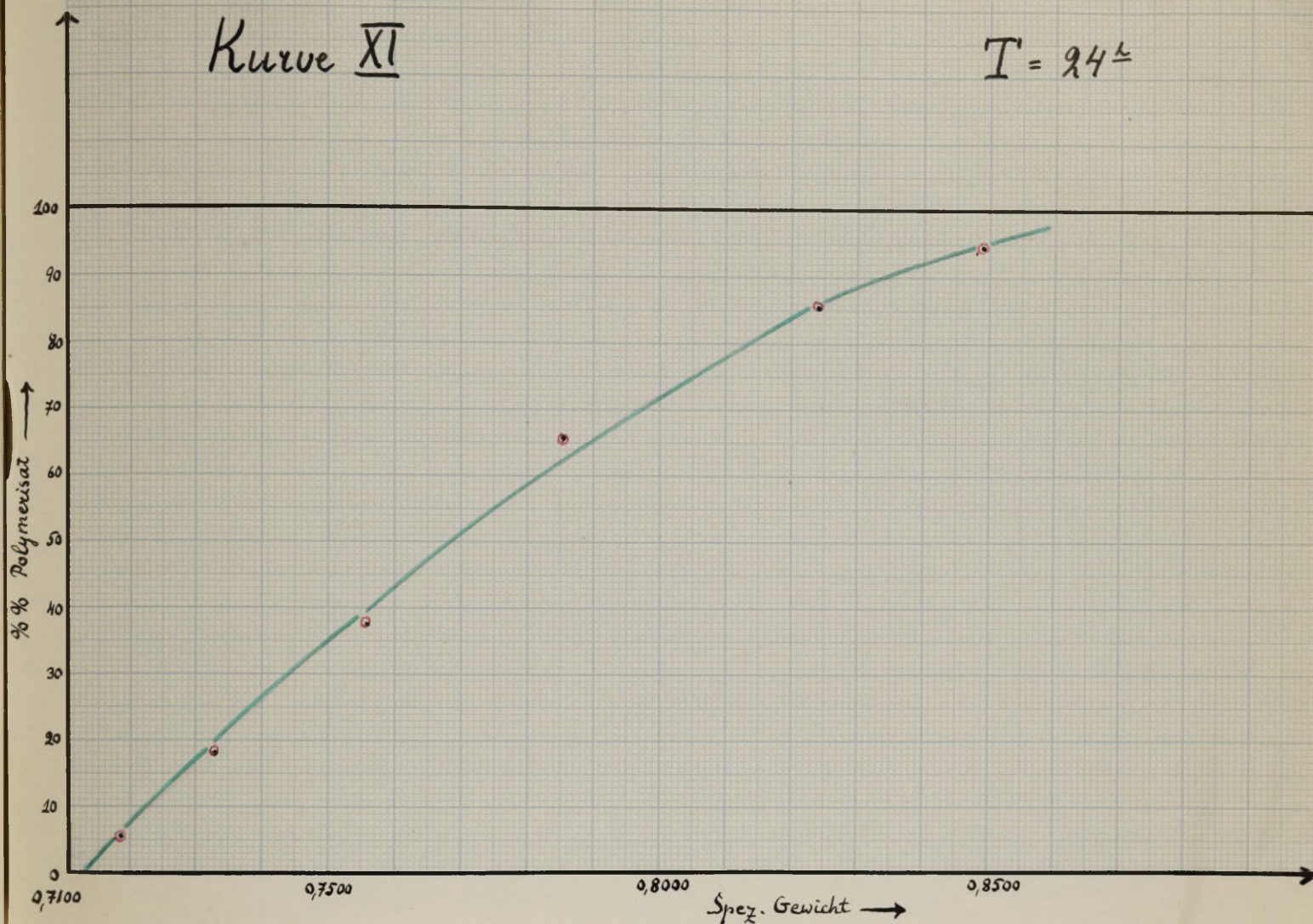
Diese Tatsache steht in scheinbarem Widerspruch mit der ersten Möglichkeit. Es ist jedoch zu beachten, dass bei den Polymerisationsversuchen mit dem Dimer in den Röhren nur ein Druck von einigen Atmosphären herrschte, während derselbe bei den anderen Versuchen etwa 60 - 80 atm. betrug.

Ob tatsächlich beide Vorgänge parallel oder nur einer von beiden eintritt, das lässt sich auf Grund des vorhandenen Tatsachenmaterials nicht entscheiden.



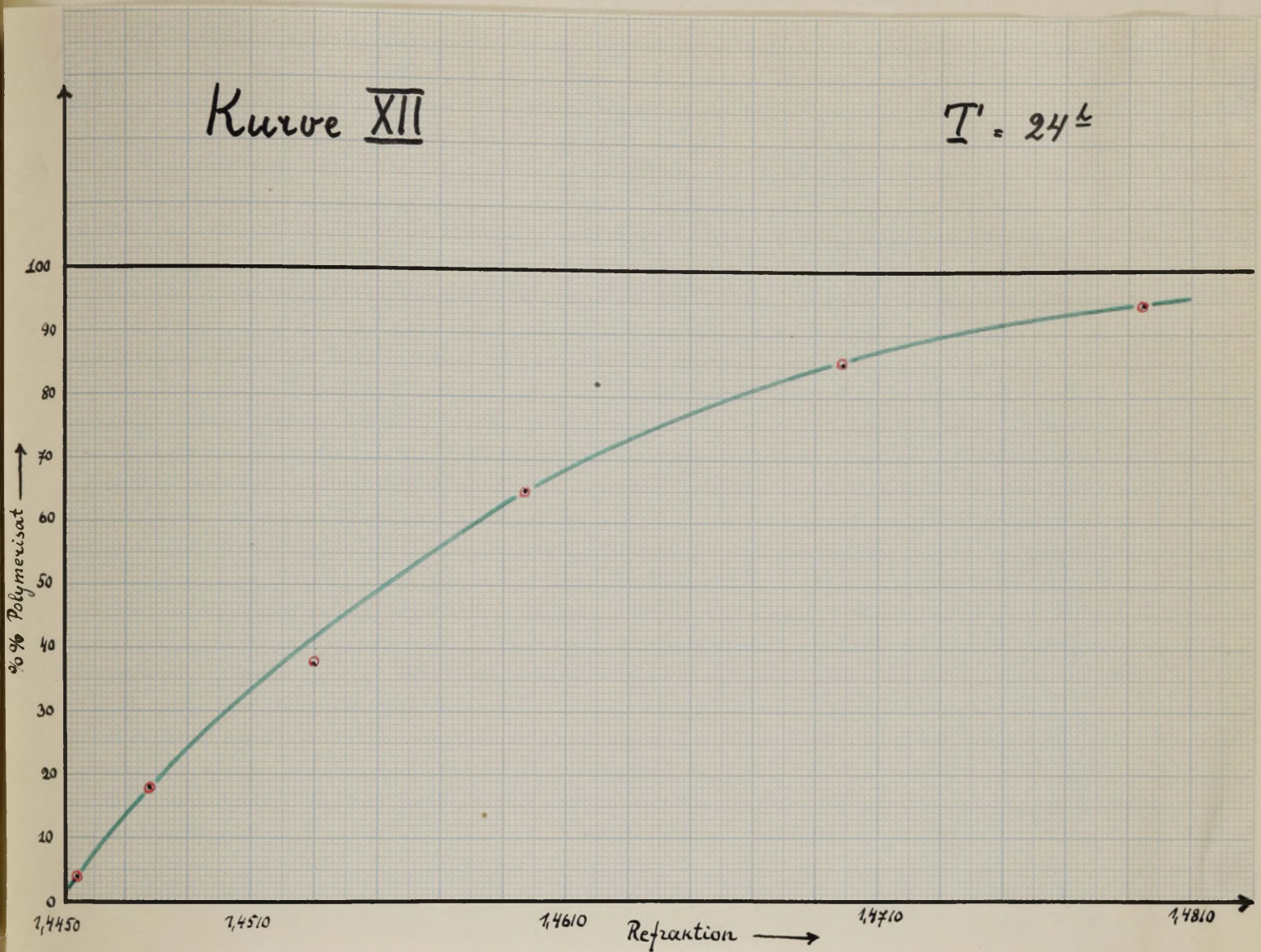
Kurve IX und X zeigen die Änderungen der Konstanten (Spez. Gewicht und Refraktion) mit zunehmender Temperatur. Wie man aus den Zeichnungen sieht, nehmen die Konstanten ständig zu, obwohl der Polymerisationsgrad 100% schon bei ca 250° erreicht wird.





Dieses kann als Stütze der Behauptung dienen, dass sich das Dimer ins Polymer umlagert.

Dasselbe zeigen auch die Kurven XI und XII in denen der Polymerisationsgrad als Funktion der Konstanten dargestellt ist. Man sieht aus den Zeichnungen, dass bei höheren Polymerisationsgraden auf einen kleinen Zuwach desselben ein grosser Zuwachs der Konstanten erfolgt.



Dieses kann nur der Fall sein, wenn sich das Dimer ins Polymer umlagert.

Es sei noch gesagt, dass der in den Zeichnungen XI und XII dargestellte Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und Konstanten nur ein annähernder, kein absolut genauer ist, da das Verhältnis von Dimer zu Polymer Schwankungen unterworfen war.

D A S D I M E R .

Das bei den Polymerisationsversuchen erhaltene Dimer wurde im Vakuum noch einmal fraktioniert.

Es hatte den Siedepunkt :

$$\text{Kp.}_{9\text{mm}} - 72^{\circ} - 73,5^{\circ}.$$

Eine andere Portion

$$\text{Kp.}_{13\text{mm}} - 77,5^{\circ} - 78,5^{\circ}.$$

Es wurden die Konstanten bestimmt. Erhalten wurde :

$$D_4^{20} = 0,8349 \quad ; \quad n_D^{20} = 1,4685 .$$

Die nach der Lorenz - Lorentz'schen Formel berechnete Molekularrefraktion wurde gefunden:

$$M_D = 54,70.$$

Für 2 Doppelbindungen berechnet erhält man : $M_D = 54,49$.

Es wurde das Molekulargewicht auf kryoskopischem Wege in Benzol bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III zusammengefasst :

T a b e l l e I I I .

	Einwage Benzol.	Einwage Substanz.	F.P. Erniedrigung.	Molekular- gewicht.
I	22,788 gr	0,1139 gr	0,150°	167,6
II	22,788 "	0,2854 "	0,378°	170,5
			Im Mittel	169,0

Das berechnete Molekular-Gewicht ist 164,16.

Man hatte es also tatsächlich mit dem Dimer zu tun. Zur Prüfung der Reinheit des Dimers wurden die Verbrennungen mit Kupferoxyd ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IV zusammengefasst.

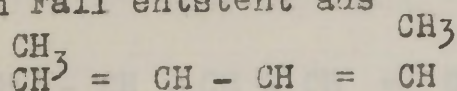
T a b e l l e IV.

Ein- wage.	Erhalten CO ₂ .	Erhalten H ₂ O.	% H	%C
I 0,1325gr	0,4258 gr	0,1475 gr	12,45	87,64
II 0,1827"	0,5865 "	0,1998 "	12,23	87,55
		Im Mittel	12,34	87,60
		Theoretisch	12,28	87,72

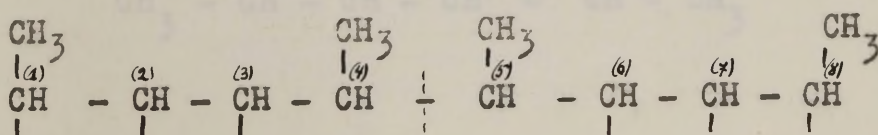
Auf Grund der Verbrennungen konnte man also sagen, dass das erhaltene Dimer eine reine Substanz war.

B e s t i m m u n g d e r K o n s t i t u t i o n .

Nach Lebedew erfolgt die Polymerisation derart, dass sich in der ersten Phase ein Komplex bildet, welcher dem Dimer und Polymer allgemein ist. Im gegebenen Fall entsteht aus



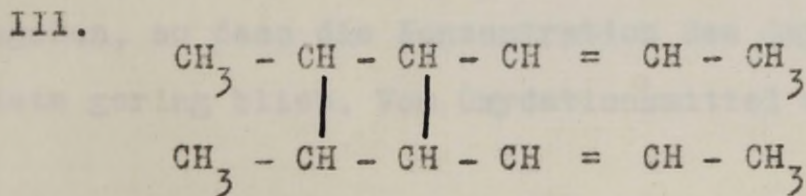
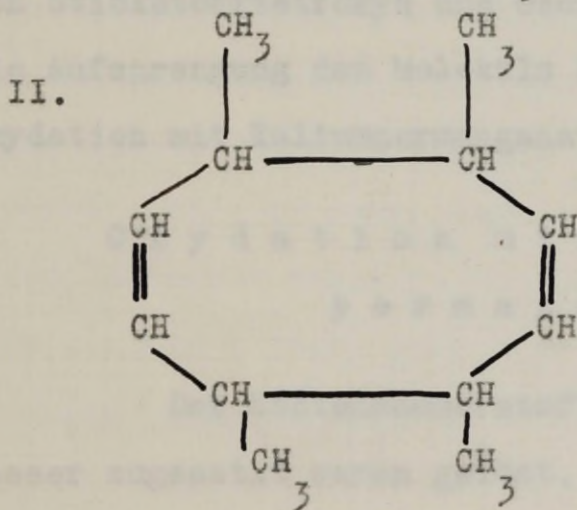
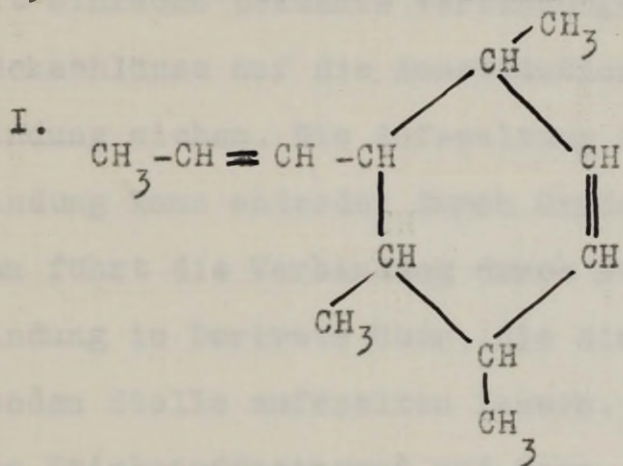
der Komplex :



Bezeichnet man nun die Kohlenstoffatome der Reihe nach mit den Zahlen von 1 - 8, so kann in zweiter Phase die Vereinigung folgender C-Atome stattfinden : (1) und (6); (1(und (8) und (3) und (6).

Es lassen sich also für das Dimer folgende

3 Strukturformeln ableiten :



Die Formel III ist wohl theoretisch möglich, ist jedoch praktisch noch nirgends beobachtet worden.

Bei der Konstitutionsbestimmung ungesättigter Verbindungen verfährt man im Allgemeinen derart, dass man versucht das Molekül auf der Stelle der Doppelbindung aufzusprengen. Aus den Spaltungsprodukten, welche oft einfache bekannte Verbindungen sind, kann man dann Rückschlüsse auf die Konstitution der unbekanntes Verbindung ziehen. Die Aufspaltung an Stelle der Doppelbindung kann entweder durch Oxydation geschehen, oder man führt die Verbindung durch Addition an die Doppelbindung in Derivate über, die sich leicht an der betreffenden Stelle aufspalten lassen. So z.B. durch Addition von Stickstofftetroxyd und Ozon. Im Vorliegenden wurde die Aufspaltung des Moleküls durch Ozonieren und durch Oxydation mit Kaliumpermanganat versucht.

O x y d a t i o n m i t K a l i u m -
p e r m a n g a n a t .

Der Kohlenwasserstoff wurde in Aceton dem 5% Wasser zugesetzt waren gelöst. Dann wurde bei 0° portionenweise verdünnte Kaliumpermanganatlösung in Aceton zugegeben, so dass die Konzentration des Oxydationsmittels stets gering blieb. Vom Oxydationsmittel wurde genügend

genommen, um als Endprodukte Säuren zu erhalten. Nach der Reaktion die etwa 5 Stunden dauerte, wurde von reichlich ausgeschiedenem Mangandioxyd abfiltriert. Da das Mangandioxyd die Fähigkeit hat organische Säuren zu absorbieren, so wurde dasselbe gründlich mit heissem Wasser gewaschen. Das Aceton wurde auf dem Wasserbade abdestilliert. Es hinterblieb eine schwach gelbe wässrige Lösung der als Spaltungsprodukte entstandenen Säuren. Da nach Strukturformel I und III als Spaltungsprodukt Essigsäure auftreten muss, so wurde mit FeCl_3 die Probe auf dieselbe gemacht. Die Reaktion verlief negativ. Damit trat die Formel II als die Wahrscheinlichste in den Vordergrund. Nach ihr ist das Dimer ein symmetrisch gebautes Tetramethylcyclooctadien. Da in diesem Fall als Spaltungsprodukt symmetrische Dimethylbernsteinsäure auftreten muss, deren Silbersalz schwerlöslich ist, so wurde versucht die Säure mit Silbernitrat zu fällen. Es bildete sich auch tatsächlich ein Niederschlag, welcher abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurde. Leider konnte das Salz nicht in für eine Analyse genügend reiner Form erhalten werden. Dieses hatte seinen Grund in der flockigen Natur des Niederschla-

ges und der grossen Empfindlichkeit der Silbersalze gegen Verunreinigung. Das Salz färbte sich beim Trocknen braun und die Silberbestimmung ergab 1,4 - 2,5% zu hohe Werte. Der Silbergehalt wurde durch Glühen des Salzes ermittelt und ergab folgende Werte :

Einwage Salz	Erhalten Silber	% Silber
0,2587 gr	0,1616 gr	62,46%
0,0720 "	0,0442 "	61,39%

Der theoretische Wert ist 59,97.

O z o n i e r e n .

Das Ozonid wurde wie folgt hergestellt. Das Dimer wurde in Chloroform gelöst, in eine Kältemischung gebracht und für jedes Gramm Dimer etwa 2 Stunden ozonhaltiger Sauerstoff aus einem Ozonisator eingeleitet. Nach der Reaktion wurde das Chloroform im Vakuum abgedunstet. Das Ozonid blieb als glasige Masse zurück. Es wurde zuerst der Versuch gemacht, das Ozonid auf gewöhnliche Art und Weise mit HCl angesäuertem Wasser zu zersetzen. In der Kälte trat keine Reaktion ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat jedoch Verharzung ein. Acetaldehyd konnte nicht fest-

gestellt werden.

Eine zweite Portion des Ozonids wurde mit 30%-igem Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von Bariumhydroxyd behandelt. Die Reaktion, welche bei ca 40° geführt wurde, verlief befriedigend. Im Laufe von 12 Stunden war das Ozonid verschwunden und das Barium als Salz in Lösung gegangen. Die Lösung wurde vom überschüssigen Bariumhydroxyd abfiltriert und das Wasserstoffperoxyd mit Platindraht auf dem Wasserbade zersetzt. Es hinterblieb eine neutrale farblose Lösung. Wieder wurde die Reaktion auf Essigsäure gemacht, welche wieder, ganz deutlich, negativ verlief.

Aus der Lösung wurde durch Abdunsten des Wassers das Bariumsalz erhalten. Das Salz wurde getrocknet und das Barium als Sulfat bestimmt. Es wurde erhalten :

Einwage Salz	Erhalten BaSO ₄	% Ba
0,3349 gr.	0,2615 gr	45,95%
	Theoretisch	48,81%.

Der grosse Unterschied erklärt sich durch die Schwierigkeit, kleine Mengen eines löslichen Sal-

zes in analytischer Reinheit zu erhalten.

Da das Bariumsalz der Dimethylbernsteinsäure und der im anderen Fall entstehenden dreibasischen Säure grosse Unterschiede im Molekulargewicht (280 und 860) aufweisen, so wurde dasselbe bestimmt. Die Bestimmung wurde in Wasser ausgeführt und ergab folgende Werte :

Einwage Wasser	Einwage Substanz.	T	Molekular- gewicht.
12,477	0,1458	0,1850	117,5
12,477	0,2902	0,353 ⁰	122,4

Wenn man annimmt, dass das Salz im Wasser zum grössten Teil dissoziiert ist, so könnte das Molekulargewicht bei 140 liegen.

B r o m i e r e n d e s D i m e r s .

Das Dimer, welches in Chloroform gelöst war, wurde mit ebenfalls in Chloroform gelöstem reinen Brom bromiert. Die Addition des Broms verlief vollkommen gleichartig, ohne irgendwelche merkliche Sprünge in der Reaktionsgeschwindigkeit aufzuweisen. Dieser Umstand konnte als Bekräftigung dessen dienen, dass beide Doppelbindungen im Dimer gleichartig sind. Es wurde die theoretische Menge Brom aufgenommen. Nach

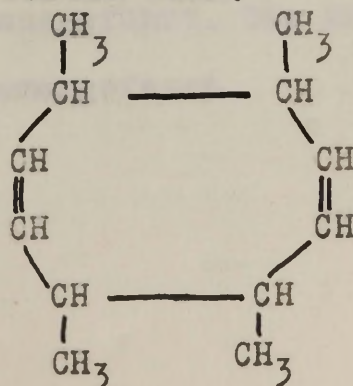
dem Waschen, Trocknen und Abdunsten des Chloroforms hinterblieb das Bromid als viskoses Öl. Versuche durch Umkristallisation ein festes Tetrabromid zu erhalten gingen fehl. Da mit reinen Produkten gearbeitet wurde, somit nicht viel die Kristallisation hindernde Verunreinigungen zugegen sein konnten, so kann man annehmen, dass dieses Tetrabromid flüssig ist. Es wurde der Versuch gemacht das Bromid im Vakuum zu destillieren, was jedoch nicht gelang, da dasselbe bei 9 - 10 mm im Intervall von 150 - 170° unter Zersetzung siedete.

In einer zweiten Portion, welche nur sorgfältig gewaschen und getrocknet wurde, bestimmte man den Bromgehalt nach C a r i u s. Gefunden wurde :

Einwage.	Ag Br.	%Br.
0,2189	0,3350	65,14%

Der theoretische Wert ist 66,07%. Man hatte es also tatsächlich mit dem Tetrabromid zu tun.

Zusammenfassend könnte man sagen, dass als Formel des Dimers diejenige des Tetramethylcyclooctadiens angenommen werden kann.



D a s P o l y m e r.

Das nach Abdestillieren des Dimers im Vakuum hinterbleibende Polymer stellte eine farblose, zähflüssige, glasige Masse vor. Es wurde sein Molekulargewicht auf kryoskopischem Wege in Benzol und Äthylendibromid bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle V zusammengefasst.

T a b e l l e V.

Solvent.	Einwage Solvent.	Einwage Substanz.	F. P. Erniedrigung.	Molekulargewicht.
Benzol	15,858gr	0,2219 gr	0,145°	508,4
Benzol	15,858 "	0,4859 "	0,318°	507,6
CH ₂ Br.CH ₂ Br ältere Konstante.	31,012 "	0,1501 "	0,116°	492,3
CH ₂ Br.CH ₂ Br neuere Konstante.	31,012 "	0,1501 "	0,116°	521,2

Das Molekulargewicht des Hexamers ist : 492,48.

Zur Prüfung der Reinheit wurden die Verbrennungen mit Kupferoxyd ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VI zusammengefasst.

T a b e l l e VI.

Ein- wage.	Erhalten CO ₂ .	Erhalten H ₂ O	%H	%C.
0,2404 gr	0,7515 gr	0,2522 gr	11,74	85,26
0,1272 "	0,4010 "	0,1350 "	11,88	85,78
		Im Mittel	11,81	85,52
		theoretisch	12,28	87,72

Auf Grund der Verbrennungen konnte man sagen, dass sich das Polymer etwas oxydiert hatte. Es wurden die Konstanten bestimmt, welche allerdings nur einen orientierenden Charakter tragen. Erhalten wurde :

$$D_4^{20} = 0,8778 ; \quad n_D^{20} = 1,4993.$$

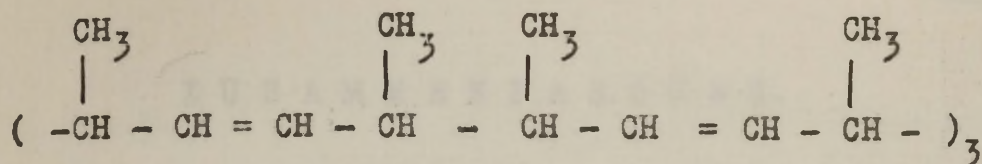
Die nach der L o r e n z - L o r e n t z - s c h e n Formel für das Hexamer berechnete Molekularrefraktion ergab :

$$M_D = 164,82.$$

Für 6 Doppelbindungen berechnet sich :

$$M_D = 163,45$$

Nach L e b e d e w würde die Formel für das Polymer wie folgt sein :



Nach dieser Formel kommt auf ein Molekül des Monomers eine Doppelbindung. Um das festzustellen wurde das Polymer, wie bei Dimer beschrieben ist, bromiert und analysiert. Das Bromid stellte eine gelbe, feste, amorphe Masse dar, welche sich nicht reinigen liess. Die Analyse ergab folgende Werte:

<u>Einwage</u>	<u>Ag Br.</u>	<u>% Br.</u>
0,1974 gr	0,2843 gr	61,29%
	Theoretisch	66,07%.

Das Bromid des Polymers war also stark verunreinigt. Immerhin spricht diese Analyse für obige Formel.

Z U S A M M E N F A S S U N G.

Im Laufe der vorliegenden Arbeit konnte zur Kenntnis des 2,4 Hexadiens folgendes beigetragen werden :

1. Das 2,4 Hexadien ist über das α -Brompropylen darstellbar.
2. Aus dem Dibromid wird durch Einwirkung von Magnesium der Kohlenwasserstoff regeneriert.
3. Das 2,4 Hexadien gehört zu den leichter polymerisierbaren Kohlenwasserstoffen; schon bei 150° lässt sich der Polymerisationsgrad bequem als Funktion der Zeit darstellen.
4. Bei verschiedenen Temperaturen polymerisierend wurde gefunden, dass die relative Menge des Dimers ein Optimum erreicht, dessen Lage vom Polymerisationsgrad abhängt.
5. Nur bei kleinen Polymerisationsgraden nimmt die relative Menge des Dimers mit der Temperatur ständig zu.
6. Bei 300° tritt teilweise Krackung ein.
7. Aus dem Polymerisat sind Dimer und Polymer isolierbar.

8. Das Dimer, nach vorliegender Arbeit ein 3, 4, 7, 8 - Tetramethyl- 1,5 - cyclooctadien, hat die Konstanten :

$$D_4^{20} = 0,8349 ; \quad n_D^{20} = 1,4685.$$

9. Das Dimer polymerisiert sich unter entsprechenden Bedingungen weiter.

10. Das Polymer setzt sich hauptsächlich aus dem Hexamer zusammen. Die Konstanten sind :

$$D_4^{20} = 0,8778 ; \quad n_D^{20} = 1,4993.$$

11. Nach den Bromierungsversuchen müsste das Polymer eine kettenförmige Struktur haben.

--ooOoo--

Am Schluss dieser Arbeit möchte ich dem Leiter des Organisch-Chemischen Laboratoriums, Herrn Prof. P. Kogerman für die Anregung zu dieser Arbeit und für die wertvollen Hinweise und Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S .

- G. Gr i n e r . An. Chim. et Phys. 6/26.
M. S c h r a m . B. 30. S. 638 .
D u d e n u . L e m m e . B. 35. S. 638.
J. R e i f . B. 35. S. 638.
S. W. B r ü h l . B. 41. S. 3712.
K y r i a k i d e s . Am Journal 35.
E. H. F a r m e r , C. D. L a w r e n c e , W. D. S c o t t ,
Journal chem. Soc. London, 1930 S. 510.
K. W. R o s e n m u n d u . F. Z e t s c h e . B. 51. S. 578.
A d a m s , C l a r c e , C o n a n t a n d K a m m . Orga-
nic Syntheses I. 1921.
C o r t e s e . Am. chem. Soc. 51. S. 2266.
D e m j a n o w . Schur. 22. S. 117.
- " - Schur. 48. S. 921.
S. W. L e b e d e w . Schurn. 45. S. 1249.
H o u b e n u n d W e y l . Methoden der org. Chemie.
-

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S .

Darstellung des Hexadiens	1 - 14
Dibromid " "	14 - 17
Polymerisation	17 - 36
a) Bei konstanter Temperatur....	20 - 26
b) " " Zeit	26 - 36
Das Dimer	36 - 45
Das Polymer	45 - 48
Literaturverzeichnis.....	49