

Über die Polymerisa-
tion des Diallyls.

Mag. chem. Sc³.

Hain, Hildegard

272, 158.)

1 unmustada majastitõn vaster-
vitavaks. HgP.

U B E R D I E P O L Y M E R I S A T I O N
D E S D I A L L Y L S

v o n

stud. chem. Hildegard H a i n.

T a r t u 1930.

magistris, summatud 16. V. 1930.

ÜBER DIE POLYMERISATION DES DIALLYLS.

I. Die Darstellung des Diallyls.

Die Darstellung des Diallyls war, da dieses Produkt nicht käuflich ist, eine unvermeidliche Vorarbeit zu den Untersuchungen über die Polymerisation des Diallyls und soll hier behandelt werden, da von der Darstellungsweise die Beschaffenheit und Reinheit des Produktes abhängt, und diese, wie sich gezeigt hat einen grossen Einfluss auf den Verlauf des Polymerisationsvorganges ausübt.

Um die einzelnen Literaturangaben über die Darstellungsweise des Diallyls miteinander vergleichen zu können, soll an dieser Stelle die zur Verfügung stehende Literatur wenigstens in den Hauptzügen referiert werden.

1. Literatur über die Darstellung des Diallyls.

- (1) 1856 Berthelot et Luca, Ann. chim phys.(III) 48,294.
- (2) 1864 Wurtz Ann. chim. phys.(IV) 3,155.
- (3) 1866 Linnemann L. Ann. 140, 180.
- (4) 1871 Oppenheim Ber. 4, 670.
- (5) 1873 Tollens u. Wagner Ber. 6, 590.
- (6) 1873 Gladstone u. Tribe Ber. 6, 1550.
- (7) 1880 Brühl L. Ann. 200, 184
- (8) 1881) Sorokin J. f. prakt. Ch.(II) 23,1.
- (9) 1892 Griner Ann chim. phys. (VI) 26,323.

- (10) 1904 Blaise Compt rend. 138, 285.
- (11) 1912 Lespéeu Ann. chem. phys. (VIII) 27, 149.
- (12) 1914 Domanitzki J. r. f. chim. ob. 46, 1078.
- (13) 1921 Casper u. Meisenheimer Ber. 54, 1665.
- (14) 1922 Staudinger, Kreis u. Schilt, Helv. Act. 5, 743.
- (15) 1926 Krestinski J. russ. f. ch. ob. 58, 1074
- (16) 1929 Cortese Am. chem. soc. 51, 2266.

(1) B e r t h e l o t u. L u c a. - In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben werden 100 gr Jodallyl und 40-50 gr Na 12 Stunden lang gelinde erhitzt und das erhaltene Produkt vorsichtig destilliert, wobei 15 - 20 gr übergehen. (20 - 30% der Theor.) . Nach dem Fraktionieren siedet es bei 59° und hat bei 14° das spez. Gewicht 0,689.

(2) W u r t z. - In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben werden Allyljodid und eine feingepulverte Legierung, bestehend aus 2 Teilen Sn und 1 Teil Na, eingetragen. Die Reaktion beginnt in der Kälte. Um sie zu vervollständigen wird der Kolben auf dem Ölbad erhitzt und das erhaltene Diallyl abdestilliert. Es enthält noch Spuren von Jod, die durch Erhitzen des Diallyls mit Na entfernt werden. Hierauf destilliert man das Diallyl noch einmal, wonach ein Produkt vom Siedepunkt 58 - 61° resultiert. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

(3) L i n n e m a n n. - Quecksilberallyljodid, $\text{Hg J C}_3\text{H}_5$, das durch Zusammenbringen von Hg und Allyljodid, mit einer geringen Menge Hg J als Katalysator, dargestellt wird, liefert bei trockener Destillation Diallyl, das durch Fraktionieren über kleinen Mengen Na "leicht rein" erhalten werden kann. (Nach den Angaben von G r i n e r liefert diese Methode Diallyl in 60%-iger Ausbeute).

(4) O p p e n h e i m. - $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgJ}$ reagiert in ätherischer Lösung schon in der Kälte mit $\text{Zn(C}_3\text{H}_5)_2$. Die fraktionierte Destillation des erhaltenen Gemisches liefert : "einen mit Br verbindbaren Kohlenwasserstoff, der mit Äther übergeht". Mit einem Überschuss an KCN reagiert $\text{C}_3\text{H}_5\text{JHg}$ auch rasch. Bei der Destillation geht mit den Wasserdämpfen ein leichtes Öl über, das durch K_2CO_3 abgeschieden und über K_2CO_3 getrocknet wird. Das so erhaltene Produkt hat den Siedepunkt 59° . Die Ausbeute ist 57% der Theorie. Die geringe Ausbeute ist darauf zurückzuführen, dass 1. dass $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgJ}$ nicht frisch und daher z.Teil schon zersetzt war und 2. sich zum Teil andere Quecksilberverbindungen des Allyls bilden.

(5) T o l l e n s und W a g n e r. - Allylbromid und Na reagieren miteinander in Gegenwart von C_6H_6 und einigen Tropfen $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ als Katalysator (ohne $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ findet keine Reaktion statt).

(6) G l a d s t o n e und T r i b e. - Lässt man Cu-Zn bei 100° auf Jodallyl zwei Stunden einwirken, spaltet sich das

C_3H_5J grösstenteils in Diallyl, während ungefähr $\frac{1}{5}$ in eine polymere Form das Allylens übergeht, was wahrscheinlich der unvermeidlichen Gegenwart von ZnO zuzuschreiben ist. Ein Zusatz von Äther ändert an der Reaktion nichts.

(7) B r ü h l. - Der Verfasser stellte Diallyl aus Allyljodid und Na her und bestimmte die Konstanten folgender zweier Fraktionen :

Sp. 58 - 59° (744 mm Druck) $d_{40}^{20^\circ}$ 0,6880 $n_D^{20^\circ}$ 1,40102

Sp. 59-59,6° (735,4mm ") $d_{40}^{20^\circ}$ 0,6892 $n_D^{20^\circ}$ 1,40164.

(8) S o r o k i n. - Zinkjodallyl liefert mit einer geringen Menge Ameisenäther als Katalysator Diallyl vom Siedepunkt 58-61°, allerdings in geringer Ausbeute.

(9) G r i n e r. - modifizierte die Methode von Wurtz folgendermassen: die zur Reaktion verwendete Sn-Na-Legierung enthält 4 Teile Sn und 1 Teil Na. Und zwar setzt man zu 6 Teilen der Legierung 5 Teile Allyljodid hinzu, wobei die Temperatur des Ölbadess am Anfang der Reaktion 110 und zum Schluss $1\frac{1}{2}$ Stunde nach Zusatz des gesamten Allyljodides 100° betragen muss. Da die Reaktion sehr stürmisch verläuft, verbindet man den Rückflusskühler mit einer, von einer Kältemischung umgebenen Vorlage, worin sich das verflüchtigte Diallyl kondensiert. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das Diallyl bei einer Temperatur des Ölbadess von 150° mit einer Kolonne von Le Bel-Henninger und fängt das bis 65° übergehende auf. Dieses wird noch einmal auf dieselbe Art rektifiziert, wobei ein Produkt resultiert, das bei 760mm

den Siedepunkt $58,5 - 59,5^{\circ}$ hat. "Das ist das reine Diallyl". Die höher siedende Fraktion besteht aus unzer-
setztem Allyljodid und Organostannumverbindungen. Das
reine Diallyl muss im Dunklen aufbewahrt werden, sonst nimmt
es einen stechenden Geruch an und beim Rektifizieren er-
hält man höhersiedende Anteile, die wahrscheinlich Oxyda-
tionsprodukte des Diallyls darstellen.

(10) B l a i s e . - Zn gibt mit Allyljodid in Gegenwart
von absolutem Äther "ausschliesslich Diallyl".

(11) L e s p i e a u. - In einem mit Rückflusskühler ver-
sehenen Kolben werden 90 gr Mg-Schnitzel und 19 - 20 gr Äther
(absol.) gebracht. Darauf 720 gr Allylbromid so schnell wie
möglich hinzugefügt. (Allerdings muss vermieden werden, dass
die Reaktion so stürmisch verläuft, dass die Flüssigkeit in
Kühler aufsteigt und hinausgeschleudert wird). Man überlässt
das Gemisch 12 Stunden sich selbst, wonach man es auf dem Was-
serbade destilliert. Gegen 60° gehen 150 gr Flüssigkeit über.
Das darin enthaltene Diallyl wird als Tetrabromid isoliert.
Die Ausbeute ist 650 gr (55% der Theorie). Aus dem Destilla-
tionsrückstand können noch 80 gr Tetrabromid erhalten werden.
(5% der Theorie). (Die gesamte Ausbeute ist also 60% der Theor.)

(12) D o m a n i t z k i. - 60 gr Allyljodid werden mit
dem doppelten Volumen absolutem Äther langsam zu 6 gr Al-Schnit-
zel hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt wird vorsichtig mit Was-

ser zersetzt, die ätherische Lösung gewaschen, getrocknet und destilliert, wobei das Produkt im Interwall von 35-65° siedet. Das im Destillat enthaltene Diallyl wurde ins Tetrabromid übergeführt, wobei 37 gr vom Schmelzpunkt 53° erhalten wurden, (Ausb. 50%).

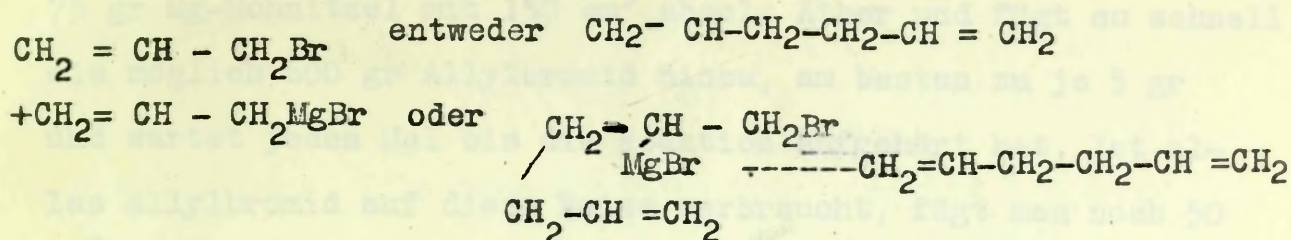
(13) M e i s e n h e i m e r u. C a s p e r. - (Diese Methode ist eine modifizierte Lespieau'sche) .

30 gr Allylbromid lässt man in Gegenwart von 90 cm³ absolutem Äther mit 3,5 gr Mg reagieren, Sobald das Mg mit einer Ölschicht bedeckt ist und keine Reaktion mehr stattfindet, trennt man die beiden Schichten und dekantiert die ätherische aufs Mg zurück. Diese Operation wiederholt man so lange, bis die Ätherschicht nicht mehr reagiert und fast alles Mg verbraucht ist. Der Äther und das gebildete Diallyl werden abdestilliert und letzteres als Tetrabromid isoliert. Die Ausbeute an Rohprodukt ist beinahe quantitativ. Allyljodid verhält sich ähnlich wie das Allylbromid.

(14) S t a u d i n g e r, K r e i s u. S c h i l t. - (Lespieau'sche Methode, vielleicht modifiziert.)

Allylbromid gibt mit Mg in ätherischer Lösung, in Gegenwart von Jod als Katalysator, in 79% geringe Ausbeute Diallyl, das als Tetrabromid vom Schmelzpunkt 52° isoliert wurde.

Die Reaktion kann auf 2 Arten vor sich gehend gedacht werden :



In einer Stahlbombe unter grossem CO₂ Druck reagieren Allylbromid und Mg nicht miteinander.

(15) K r e s t i n s k i . - In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben lässt man 50 gr Tribrompropan in Gegenwart von absolutem Äther auf 8,5 gr Mg einwirken. Am nächsten Tage wird die ätherische Lösung von dem auskristallisierten MgBr₂ abgossen, über CaCl₂ getrocknet und langsam mit einer 1 m langen Kolonne destilliert. Im Intervall von 36 - 39° geht fast alles über. Der Rest, 12 gr, wird mit einem kleinen Deflegmator destilliert und in 2 Fraktionen aufgefangen.

1. 45° - 55°
2. 55° - 58°.

Die zweite Fraktion, 3,5 gr, besteht aus Diallyl. Der nun noch verbleibende Rest gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck 6 gr Tribrompropan zurück. Die Ausbeute an Diallyl, auf die reagierte Tribrompropanmenge berechnet, ist 55%. Trotz der 1 m langen Kolonne entweicht ein Teil des Diallyls mit dem Äther, denn durch Bromierung des abdestillierten Äthers erhält man 10 gr Tetrabromid, entsprechend 2 gr Diallyl, was 31% der Theorie, berechnet aufs reagierte Tribrompropan, ausmacht.

(16) C o r t e s e . - In einem 2 lit. Kolben bedeckt man 75 gr Mg-Schnitzel mit 150 cm³ absol. Äther und fügt so schnell wie möglich 600 gr Allylbromid hinzu, am besten zu je 5 gr und wartet jedes Mal bis die Reaktion aufgehört hat. Ist alles Allylbromid auf diese Weise verbraucht, fügt man noch 50 cm³ absoluten Äther hinzu, kocht die Mischung 5 Stunden am Rückflusskühler und destilliert das Diallyl, den Äther und das unveränderte Allylbromid auf dem Ölbad ab. Man trocknet das Destillat mit Na, bringt es in einen Literkolben, fügt 25 gr Mg-Schnitzel, 50 cm³ Äther und 1 Jodkristall hinzu und erhitzt die Mischung; wenn die Reaktion nicht freiwillig verläuft mit einem Mikrobrenner. Nach beendeter Reaktion erhitzt man noch 3 Stunden am Rückflusskühler. Ist die Reaktion auf Allylbromid danach noch positiv, setzt man das Erhitzen mit neuem Mg fort. Ist sie negativ, so destilliert man die Mischung bei einer Temperatur des Ölbad es von 140°. Man wäscht das Destillat 5 x mit konz. HCl, wobei man jedes Mal ein dem Diallyl-Äther gleiches Volumen HCl verwendet. Das Rohdiallyl wäscht man zuerst mit 10%-igem NaOH, dann mit Wasser, trocknet es über CaCl₂ und zum Schluss über Na. Die Ausbeute an Rohprodukt ist 70 - 75% der Theorie. Die Ausbeute an Diallyl vom Siedepunkt 59-60° ist 68%, vom Sdp. 59,4 - 59,6° - 36%. Aus Allylchlorid erhält man nach derselben Methode Diallyl, nur sind die Ausbeuten kleiner. Zur Bestimmung der Konstanten wurde das Diallyl gereinigt indem es 4 x mit einer Widmer'schen Kolonne destilliert wurde. Die Konstanten für eine aus Allylbromid (A) und eine aus Allylchlorid (B) dargestellte Diallylprobe sind folgende :

	A.	B	Mittel.
	$59,65 \pm 0,05^{\circ}$	$59,60 \pm 0,05^{\circ}$	$59,57 \pm 0,05^{\circ}$
	$762,9 \pm 0,1 \text{ mm}$	$757,6 \pm 0,1 \text{ mm}$	$760,0 \pm 0,1 \text{ mm}$
d_4^0	$0,7106 \pm 0,0002$	$0,7106 \pm 0,0002$	$0,7106 \pm 0,0002$
d_4^{25}	$0,6863 \pm "$	$0,6863 \pm "$	$0,6863 \pm "$
n_D^{15}	$1,4076 \pm "$	- -	$1,4076 \pm "$
n_D^{20}	$1,4044 \pm "$	- -	$1,4044 \pm "$
n_D^{25}	$1,4012 \pm "$	$1,4012 \pm "$	$1,4012 \pm "$

Das Diallyl muss, da es sehr flüchtig ist, in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden und hält sich dann, wenn es rein ist, unbegrenzt lange. Ist es nicht ganz rein, so scheidet es bei längerem Stehen ein gelbliches Öl ab.

In sechs 5 Literkolben werden 2 kg Glycerin und 700 g Diallyl ein Fraktionierkolben luftdicht angeschraubt. Der Fraktionierkolben ist seinerseits mit einem Gefäß, das konzentriertes NaOH enthält, verbunden, um das gebildete Acrolein aufzufangen und zu absorbieren. Das Gemisch im Kolben wird möglichst schnell mit einem guten Ringbrenner erhitzt. Die Destillation beginnt nach 15 Min. und die Temperatur von 195° muss im Laufe $\frac{1}{2}$ - $\frac{3}{4}$ Stunde erreicht sein. Bei längerem Erhitzen ist die Bildung von Acrolein beträchtlich und die Ausbeute an Allylalkohol schlecht. Das bis 195° übergehende Destillat wird gesondert aufgefangen. Die Hauptreaktion findet zwischen 225° und 255° statt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis die Temperatur von 260° erreicht ist. Von

2. Experimenteller Teil.

Synthese des Diallyls. - Zur Synthese des Diallyls ging man vom Glycerin aus, führte dieses in Allylalkohol über, stellte aus letzterem Allylbromid dar und erhielt aus Allylbromid mit Mg nach der Grignard'schen Reaktion Diallyl.

Die detaillierte Arbeitsweise für die Herstellung von Allylalkohol und Allylbromid richtete sich nach den Angaben der "Organic Syntheses" I des Jahres 1921, herausgegeben von Adams, Clarke, Conant und Kamm.

Die Darstellung von Allylalkohol ist dort S. 15, wie folgt angegeben :

In einen 5 Literkolben werden 2 Kg Glycerin und 700 gr 85%-ige technische HCOOH eingetragen. Der Kolben ist mit einem Liebigkühler verbunden. Die Temperatur der Mischung wird mit einem in die Flüssigkeit reichenden Thermometer gemessen. Am unteren Ende des Kühlers ist als Vorlage für den aufzufangenden Allylalkohol ein Fraktionierkolben luftdicht angebracht. Der Fraktionierkolben ist seinerseits mit einem Gefäß, das konzentriertes NaOH enthält, verbunden, um das gebildete Acrolein aufzufangen und zu zerstören. Das Gemisch im Kolben wird möglichst schnell mit einem guten Ringbrenner erhitzt. Die Destillation beginnt nach 15 Min. und die Temperatur von 195° muss im Laufe $\frac{1}{2}$ - $\frac{3}{4}$ Stunde erreicht sein. Bei langsamem Erhitzen ist die Bildung von Acrolein beträchtlich und die Ausbeute an Allylalkohol schlecht. Das bis 195° übergehende Destillat wird gesondert aufgefangen. Die Hauptreaktion findet zwischen 225° und 235° statt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis die Temperatur von 260° erreicht ist. Von

195° - 260° sind ungefähr 750 cm³ Flüssigkeit überdestilliert. Diese Operation nimmt annähernd 4 Stunden in Anspruch.

Wenn die Flüssigkeit im Kolben auf 125° bis 100° abgekühlt ist fügt man 500 gr technische 85%-ige HCOOH hinzu und destilliert in der vorhin angegebenen Weise. Die Fraktion von 195° - 260° besteht aus 500 cm³ Flüssigkeit. Nachdem der Kolbeninhalt wieder auf 125 - 100° abgekühlt ist, fügt man nochmals 500 gr HCOOH hinzu, verfährt genau wie vorhin und erhält 350 cm³ Destillat. Eine weitere Zugabe von HCOOH lohnt nicht mehr, weil fast alles Glycerin aufgebraucht ist und der Rest im Kolben nur 100 - 200 cm³ beträgt. Die drei Destillationen nehmen 1 bis 1½ Tage in Anspruch. Man vereinigt die drei Fraktionen von 195° - 260°, behandelt sie mit K₂CO₃, wodurch der Allylalkohol ausgesalzen und die vorhandene HCOOH neutralisiert wird und destilliert, wobei die Fraktion bis 103°, oder wenn man mit einer Kolonne arbeitet, bis 98° aufgefangen wird.

Die Ausbeute ist ungefähr 845 gr an 68-70%igem Allylalkohol, was 570 - 590 gr reinem Allylalkohol oder 45 - 47% der theoretischen Ausbeute entspricht.

Die hier angegebenen Versuchsbedingungen wurden möglichst eingehalten, nur musste in Ermangelung grosser Kolben mit kleineren Mengen gearbeitet werden. Auf eine Reinigung und Entwässerung des Allylalkohols, die in der Beschreibung der Synthese angegeben, hier aber nicht referiert ist, wurde verzichtet, da das erhaltene Produkt zur Darstellung von Allylbromid verwendbar ist.

Die Ausbeute war nach mehrfachen Versuchen nur wenig kleiner als oben angegeben.

Die Darstellungsweise von Allylbromid ist nach den "Org. Synt." S.3 folgende: In einem 3 Lit. Rundkolben werden 385 cm^3 (ungefähr 70%-iger) Allylalkohol, entsprechend 293 gr reinem Allylalkohol und HBr aq, die aus 480 gr Br durch Reduktion mit SO_2 in Gegenwart von 510 gr Eiswasser dargestellt ist, eingetragen. Die Bromwasserstoffsäure darf keinen zu grossen Überschuss an SO_2 enthalten, da sonst bei der Destillation Verluste an Allylbromid eintreten. Der Kolben ist mit einem mechanischen Rührwerk, einem Tropftrichter und einem Liebigkühler versehen. Nachdem das Rührwerk in Gang gesetzt ist, werden in die erwärmte Lösung 300 gr konz. H_2SO_4 nach und nach zugegeben. In 1 - $1\frac{1}{2}$ Stunden destilliert das Allylbromid über. Das rohe Diallyl wird mit verdünnter Na_2CO_3 -Lösung gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und fraktioniert, wobei die Fraktion von $69^\circ - 72^\circ$ aufgefangen wird. Die Ausbeute variiert zwischen 445 und 465 gr, entsprechend 92 - $96\frac{4}{5}\%$ der Theorie. Die höheren Fraktionen enthalten Propylenbromid.

Auch bei der Herstellung von Allylbromid wurden die eben erörterten Vorschriften möglichst eingehalten, auch hier in Ermangelung von grossen Kolben mit kleineren Mengen gearbeitet. Die Ausbeute war nicht viel kleiner, als die angegebene, nur beim Bromid, das für die Herstellung von Diallyl III diente war sie kleiner, da es zwei Mal mit einer Kolonne von Vigreux im Intervall von $70^\circ - 71^\circ$ fraktioniert wurde.

Die Darstellung des Diallyls .- Zur Darstellung des Diallyls nach der Grignard'schen Reaktion $2\text{CH}_2 : \text{CH} : \text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg} \text{ ---- } \text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2\text{CH}_2 \text{CH} : \text{CH}_2$ wurden Allylbromid und Mg in den von C a s p e r und M e i s e n h e i m e r angegebenen Mengenverhältnissen verwendet. Äther zuerst mehr, später nur $\frac{1}{5}$ der dort genannten Menge und sogar noch weniger. Ein geringerer Ätherzusatz erwies sich als zweckmässig. Das detaillierte Verfahren gestaltete sich folgendermassen. In einen Rundkolben wurden Mg-Schnitztel eingetragen und dieser mit einem möglichst luftdicht schliessenden Korken versehen, durch welchen ein mechanisches Rührwerk mit HG-verschluss, ein langer Rückflusskühler und ein Tropftrichter in den Kolben eingeführt waren. Auf die Mg-Schnitzel wurde soviel absoluter (auf P_2O_5 getrockneter) Äther gegossen, dass er sie bedeckte. Den Rückflusskühler verschloss man mit einem CaCl_2 -Rohr. Den übriggebliebenen, für die Reaktion bestimmten Äther, mischte man mit dem Allylbromid und liess die Mischung, nachdem das Rührwerk in Gang gesetzt war, in dünnem Strahl zum Mg fliessen. Ein zu schneller Zusatz des Allylbromides, wodurch die Reaktion so stürmisch verlaufen kann, dass ein Teil der Flüssigkeit aus dem Kühler hinausgeschleudert wird, muss besonders am Anfang, vermieden werden, da die Reaktion häufig gerade am Anfang auf sich warten lässt, um dann plötzlich einzusetzen. Durchs Rühren erreicht man eine gleichmässige Reaktion, und sie verläuft auch dann noch, wenn schon eine grössere Ölmenge vorhanden ist, da Schichtenbildung nicht eintritt und die Mg-Schnitztel durch die ganze Flüssigkeitsmenge gewirbelt werden. Bei den Versuchen ohne Rührer war der Zusatz des Allylalko-

hols schwer zu regulieren, da die Reaktion sobald die Ölschicht das Mg bedeckte, bald stillstand, bald, bei erneutem Zusatz von Allylbromid, heftig vorsichging. Ein paar Mal wurde die Flüssigkeit dabei aus dem Kühler hinausgeschleudert.

Nachdem keine merkbare Einwirkung mehr stattfand, stellte man das Rührwerk ab, trennte die Äther-Diallylschicht von der öligen und erwärmte die erstere mit frischem Mg 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die ätherische und ölige Schicht wurden wieder voneinander getrennt und bei den ersten Versuchen der Äther mit konz. HCl ausgewaschen, bei den späteren wurde der Äther mit einer langen Kolonne abdestilliert (man verwendete ihn zur nächsten Reaktion), dann das Diallyl vom Grignard'schen Rückstand und beide Teile getrennt mit HCl gewaschen, wodurch die mechanischen Verluste verringert wurden.

Das Auswaschen mit Äther wurde folgendermassen ausgeführt. In einen graduierten Scheidetrichter wurde konz. HCl gegossen und vorsichtig ein gleiches Volumen der Diallylätherlösung, der Scheidetrichter mit einem dichtschiessenden Glaspfropfen versehen und der Inhalt unter der Wasserleitung gut gekühlt und geschüttelt. Nachdem Schichtenbildung eingetreten war, entfernte man die ätherhaltige HCl, unterschichtete das Diallyl vorsichtig mit dem gleichen Volumen HCl und schüttelte wie vorhin. Dieses Verfahren wiederholte man ungefähr 5 mal, bis das Diallylvolumen beim weiteren Schütteln mit HCl nicht mehr merklich abnahm. Das Diallyl wurde zuerst, um das HCl zu neutralisieren mit verdünnter K_2CO_3 -Lösung

sung gewaschen, dann mit Wasser und über CaCl_2 getrocknet.

Die Reinigung des Produktes bereitete Schwierigkeiten, da während der Darstellung des Diallyls die C o r t e s e'schen Konstanten noch nicht veröffentlicht waren und nur die von B r ü h l 1880 angegebenen und im L a n d o l t 1923 referierten Konstanten zur Verfügung standen.

Man fraktionierte das Diallyl I zwei mal mit einer Kolonne von L e B e l- H e n n i g e r , das Diallyl II zwei mal mit einem W u r t z'schen Aufsatz, der zwei eng an die Wand anliegende Spiralen aus Al-Drahtnetz enthielt, und Diallyl III mit einem V i g r e u x'schen Deflegmator von 15 cm Länge drei mal.

Die Ausbeuten waren schlecht. Bei Diallyl I waren die Verluste dadurch bedeutend, dass die angewendeten grossen Äthermengen grosse HCl Quantitäten zum Auswaschen erforderten, so dass sicher ein Teil Diallyl mit der HCl -Ätherlösung verloren ging. Ausserdem verlief die Reaktion der Ätherabsorption durch die HCl , infolge des grossen Äthergehaltes, so stürmisch, dass der Glaspfropfen absprang und ein Teil des Diallyls dadurch sicher verpuffte. Die Ausbeute war nur ungefähr 30% der Theorie an Diallyl vom Siedepunkt $59 - 60^\circ$. Es hatte folgende Konstanten : $n_D^{20} 1,4032$
 d_{15-20}^{20} bei Zimmertemperatur bestimmt 0,6931.

Das Diallyl II hatte die grösste Ausbeute, (50%) war aber dafür am schlechtesten fraktioniert. Es hatte folgende Konstanten:

$$n_D^{20} 1,4039 ; \quad d_{40}^{20} 0,6963.$$

Das Diallyl III wurde im Sommer dargestellt und sicher ist ein Teil der Verluste auf die heisse Aussentemperatur zurück-

zuföhren, obwohl das Diallyl immer in eisgekühlten Vorlagen aufgefangen wurde. Ausserdem wurde das Diallyl III sehr sorgfältig fraktioniert, wodurch die Ausbeute sich immer verschlechtert. Aufgefangen wurden folgende Fraktionen bei 754 mm Druck :

Diallyl III₁: 59,2° - 59,8°. Der Hauptanteil siedete zwischen 59,4° - 59,6°; Ausbeute 20% der Theorie. Die Konstanten waren

$$d_{40}^{20} 0,6915 ; \quad d_{40}^{25} 0,6866 ; \quad n_D^{20} 1,4035.$$

Diallyl III₂ : 58,5° - 59,2° in 15%-iger Ausbeute. Die Konstanten waren :

$$d_{40}^{20} 0,6918 \qquad n_D^{20} 1,4025.$$

Ausserdem erhielt man noch eine ätherhaltige Fraktion ungefähr 10% der theoretischen Ausbeute.

Die Konstanten des Diallyls III₁, stimmen mit den von C o r t e s e angegebenen nicht schlecht überein, wie folgende Gegenüberstellung zeigt :

$$\text{C o r t e s e} \quad d_{40}^{25} 0,6863 \quad n_D^{20} 1,4044;$$

$$\text{Diallyl III}_1 \quad d_{40}^{25} 0,6876 \quad n_D^{20} 1,4035$$

--ooOoo--

II. Polymerisation des Diallyls.

1. Einführung.

Die Polymerisation ist eine bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen häufig auftretende Erscheinung. Die Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen polymerisieren sich grösstenteils verhältnismässig leicht, die mit isolierten Doppelbindungen schwer und selbst bei 250° nur in geringem Masse.

Die vorliegenden Polymerisationsversuche sollten, so weit es der Rahmen dieser Arbeit ermöglichte, feststellen :

1. ob der Prozentgehalt des gebildeten Polymerisates ^{†)} als Funktion der Zeit und der Temperatur darstellbar ist,
2. ob Pyridin und Piperidin die den Polymerisationsprozess einiger Stoffe mit konjugierten Doppelbindungen merklich beschleunigen auch bei der Polymerisation des Diallyls als Katalysatoren benutzt werden können,
3. ob eine Änderung des Polymerisationsgrades eine entsprechende Änderung der physikalischen Konstanten (spez. Gewicht, Refrakt., Viskos.) des Polymerisationsproduktes hervorruft. Wäre das der Fall, so hätte man damit die Möglichkeit durch

^{†)}

Unter Polymerisat soll das Gemisch Dimer + Polymer verstanden werden, oder allgemein, das nach dem Abdestillieren des unveränderten Diallyls hinterbliebene Produkt. Unter Polymerisationsprodukt soll das Gemisch Diallyl + Polymerisat, unter Polymerisationsgrad der %-Gehalt an Polymerisat verstanden werden.

Ermittlung der genannten Konstanten des Polymerisationsproduktes den Prozentgehalt an Polymerisat zu berechnen.

4. ob eine linear messbare Kontraktion des Röhreninhaltes durch die Polymerisation stattfindet, und wenn, ob sie zahlenmässig in Zusammenhang mit dem Polymerisationsgrade gebracht werden kann.

5. ob und wieviel Individuen aus dem Polymerisat isolierbar sind.

6. wie der Siedepunkt, das Molekulargewicht, die Refraktion und das spezif. Gewicht der isolierten Verbindungen ist.

2. L i t e r a t u r.

1913 L e b e d e w , Journ. russ. fis. chim. obscht. 45 II 1245 - 1390 .

In seiner Arbeit über die Polymerisation der Diolefine, hat der Verfasser eine Menge Polymerisationsversuche mit den verschiedensten Diolefinderivaten (die meisten von ihnen enthalten konjugierte Doppelbindungen) angeführt. Die Arbeit enthält ausserdem theoretische Erörterungen über den Polymerisationsvorgang und die Konstitution der Di- und Polymere. Hier soll nur das referiert werden, was für diese Arbeit von Interesse ist, vor allen Dingen das Kapitel über die Polymerisation des Diallyls.

Über die Polymerisationsvorgänge spricht der Verfasser folgende Ansicht aus.

Sehr wahrscheinlich ist, dass bei den Polymerisationsvorgängen, die wie beim Diallyl bei hohen Temperaturen ausgeführt werden müssen vor der Polymerisation eine Isomerisation stattfindet.

Bei einigen Kohlenwasserstoffen des Divinyltypus sind folgende Gesetzmässigkeiten beobachtet worden :

1. die Polymerisationsgeschwindigkeit hängt in nicht geringem Masse von der Beschaffenheit des verwendeten Produktes ab. Zwei verschiedene Präparate, selbst wenn sie analytisch gleich rein sind, verhalten sich bei der Polymerisation verschieden, ebenso Produkte, die unter ungleichen Bedingungen aufbewahrt worden sind. Überhaupt sind die meisten Produkte sehr empfindlich gegen katalytische Einflüsse während der Polymerisation; so fällt der Prozentgehalt an Polymerisat beim Verdrängen des Sauerstoffes der Luft aus den Röhren, ein Zeichen das der Sauerstoff katalytisch wirkt,

2. in Versuchen, die bei gleicher Temperatur ausgeführt sind, ist das Verhältnis des Dimeres und Polymeres unabhängig von der Zeitdauer konstant,

3. werden die Versuche bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, so geht der Einfluss der Temperatur dahin, dass die Menge des gebildeten Dimers bei höheren Temperaturen grösser, als bei niedrigeren ist, während das Verhältnis beim Polymer gerade umgekehrt liegt.

L e b e d e w arbeitete bei seinen Polymerisationsversuchen mit einem bei 61° siedenden Diallyl. Darstellungsweise

und Konstanten sind nicht angegeben. Bei den Polymerisationsversuchen zwischen 150° - 200° konnten keinerlei Veränderungen des Diallyls entdeckt werden. Nach einem Versuch bei 250° von der Erhitzungsdauer 10×24 Stunden waren 40% polymerisiert. Das abdestillierte Diallyl siedete bei $61 - 67^{\circ}$. Die Rektifikation dieses Produktes ergab zwei Fraktionen : 1) $61 - 61,5^{\circ}$ (90%) 2) $61,5 - 67^{\circ}$ (10%). Eine Isomerisation hat also unzweifelhaft stattgefunden. Das Polymerisationsprodukt bestand aus ungefähr 15% Dimer und einem unlöslichen, farblosen, kautschukähnlichen Polymer (85%). Das Dimer siedete bei $97 - 98^{\circ}$ (20mm). Das Polymer war nur schwer ozonierbar und löste sich noch schwieriger in Wasser. Die wässrige Lösung hatte Aldehydeigenschaften. Das Polymer war leicht Veränderungen unterworfen. Das viele Mal vom Polymer abdestillierte Diallyl hatte die Eigenschaft, ohne Bildung eines Dimeres quantitativ in eine spröde, durchsichtige, glasähnliche Masse überzugehen, welche ganz verschieden von dem oben beschriebenen Polymer war.

3. E x p e r i m e n t e l l e r

T e i l .

Die Polymerisationsversuche wurden bei 150° , 200° , 250° und 300° ausgeführt.

Zur Polymerisation des Diallyls wurden folgende Diallylproben benutzt :

Vorversuche und Polymerisationsversuche bei 200°:

Diallyl I Siedp. 59°-60° n_D^{20} 1,4032 d_{40}^{15-20} 0,6931. bei Zimmertemperatur

Polymerisationsversuche bei 250° :

Diallyl II Sp. 59°-60° n_D^{20} 1,4039 d_{40}^{20} 0,6915

Diallyl III₁ Sp. 59,2°-59,8° (754 mm) n_D^{20} 1,4035 $\left\{ \begin{array}{l} d_{40}^{20} 0,6915 \\ d_{40}^{25} 0,6876 \end{array} \right.$

Polymerisationsversuche bei 300°

Diallyl II

Diallyl III₂ Sp. 58,5°-59,2° (754mm) n_D^{20} 1,4025 d_{40}^{20} 0,6918

A. A n o r d n u n g d e r P o l y m e r i s a t i o n s -
v e r s u c h e .

a) Konstruktion der Wärmequellen zum Erhitzen des Diallyls.-
Für die Versuche bei 150° und 200° diente ein schweres Zylinder-
öl enthaltendes Ölbad. Es konnte mit einem Deckel verschlossen
werden, der an beiden Enden mit Öffnungen zum Einsenken des
Thermometers versehen war. Das Ölbad wurde mit Hilfe eines Rei-
henbrenners erwärmt und die Temperatur auf $\pm 2^\circ$ konstant erhal-
ten. Die Versuche bei 250° und 300° und ein langer Versuch (drei
mal vierundzwanzig Stunden) bei 200° wurden im elektrischen Of-
en ausgeführt, der folgendermassen konstruiert war. Um ein Stahl-
rohr von 60 cm Länge und 2 cm lichter Weite war eine Schicht As-
bestpapier und darauf möglichst gleichmässig soviel Widerstands-
draht gewickelt, dass eine Temperatur von 300° erreicht werden
konnte. Das Rohr mit dem Widerstandsdraht wurde mit einer Asbest-

verpackung versehen, die 10 cm^3 über den letzteren herausragte, um die an den Enden des Ofens am stärksten stattfindende Wärmeabgabe auf ein Minimum zu reduzieren. Von Innen war der Ofen mit einer Schicht Asbestpapier ausgekleidet und am unteren Ende mit Asbestwatte verschlossen. Die Kalibrierung des Ofens ergab, dass der, durch die nicht vollkommen gleichmässige Verteilung des Widerstandsdrahtes, hervorgerufene Temperaturunterschied in den einzelnen Teilen des Ofens $\pm 2^\circ$ betrug. Die gewünschte Temperatur wurde mit Hilfe eines Rheostaten eingestellt und bei den Versuchen bis zu 12 Stunden auf ± 1 , bei längeren auf $\pm 3^\circ$ konstant erhalten.

b) Einschmelzen des Diallyls. - Zum Einschmelzen des Diallyls dienten dickwandige Rohre von 40 - 50 cm Länge 1,5 cm lichter Weite und 2 mm Wandstärke, zum Schluss der Arbeit aus Je-naer Glas, die höchstens bis zu einem Drittel des Volumens mit Diallyl gefüllt wurden. Man benutzte $10 - 15 \text{ cm}^3$, entsprechend 7 - 10 gr zu jedem Versuch.

Beim Einschmelzen ist besonders darauf zu achten, dass das Glas fehlerfrei ist, sich am zugeschmolzenen Ende keine Luftblasen im Glasgebilde finden, und dass das Glas gut gekühlt wird, sonst können beim Erhitzen leicht Explosionen eintreten. Bei den Versuchen mit Diallyl III_1 und III_2 verdrängte man die Luft durch N_2 , um eine Oxydation des Polymerisates zu vermeiden.

c) Erhitzen der Röhren. - Die zugeschmolzenen Rohre wurden in das auf 100° vorgewärmte Ölbad mit einem 6 Rohre fassenden Gestell eingetragen. Man konnte also bei der selben Temperatur 6 Versuche gleichzeitig machen. Der elektrische Ofen wurde

auf 200° vorgewärmt, neben das Versuchsrohr (der Ofen fasste nur ein einziges) ein Thermometer eingesetzt und die Öffnung des Ofens mit Asbestwatte verschlossen. Ein Thermometer war, trotzdem es bei jeder Explosion zersplittert wurde, nicht entbehrlich, da infolge von Stromschwankungen eine einmalige Einstellung der Temperatur durch den Rheostaten nicht genügte und ein Temperaturregulator für so hohe Temperaturen nicht zur Verfügung stand; auch hätte er der vorhandenen Explosionsgefahr wegen, eine spezielle Konstruktion erfordert.

Das Erwärmen auf die gewünschte Temperatur nahm, sowohl im Ölbad, wie im elektrischen Ofen $\frac{1}{4}$ - $\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch, und von dem Zeitpunkt an, wo diese Temperatur erreicht war, rechnete man den Versuchsbeginn. Ungefähr bei 240° war die kritische Temperatur, bei der die fehlerhaften Rohre explodierten. Von dieser Temperatur an musste man eine Schutzbrille bei den Ablesungen tragen. Waren die Rohre eine Stunde lang, je nach dem Versuch, auf 250° bzw. 300° erhitzt worden und hatten sie bis dahin standgehalten, so explodierten sie bei noch so langer Erhitzungsdauer nicht mehr.

d) Bestimmung der Kontraktion. - Die Kontraktion wurde folgendermassen bestimmt. Die im Versuchsrohr eingeschmolzene Diallylmenge wurde vor und nach der Polymerisation bei Zimmertemperatur mit einem Centimetermass linear gemessen. Der Unterschied in Prozenten, bezogen auf die ursprüngliche in cm gemessene Diallylmenge, ist als Kontraktion bezeichnet worden. Natürlich hat diese Bestimmungsweise nur einen rein qualitativen Charakter.

e) Bestimmung der Konstanten. - Man öffnete die Rohre, da Unterdruck in ihnen herrscht, ohne besondere Vorsichtsmassregeln und bestimmte die Konstanten des Polymerisationsproduktes: das spez. Gewicht in einem Kolbenartigen Pyknometer mit eingeschliffenem Glaspfropfen, Die Refraktion mit einem G o e r t z'schen Refraktometer, der die Temperatur bis zu $\frac{1}{2}^{\circ}$, die Refraktion bis zur fünften Stelle abzulesen gestattete, die Viskosität, NB wenn genügend Polymerisationsprodukt vorhanden war, mit einem Ostwald'schen Viskosimeter, das 10 cm³ Flüssigkeit beanspruchte. Die Temperatur des Thermostaten, in dem man das spezifische Gewicht und die Viskosität bestimmte, wurde auf $\pm 0,2^{\circ}$ konstant erhalten. Alle Konstanten sind bei 20° bestimmt.

f) Bestimmung des Polymerisationsgrades. - Zur Bestimmung des Polymerisationsgrades wog man das Polymerisationsprodukt in einem tarierten Kolben von 30 cm³ Grösse und destillierte das unveränderte Diallyl auf dem Wasserbade ab, bis zum konstanten Gewicht des Kolbeninhaltes. Zur Vermeidung von Verlusten an Diallyl wurde dieses in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen. Die Destillationen wurden alle möglichst gleichartig ausgeführt, um korrespondierende Resultate zu erhalten. Das Diallyl III₁ und III₂ destillierte man im N₂-Strom, um eine vollkommenere Entfernung des Diallyls zu erreichen und eine Oxydation des Polymerisates zu vermeiden.

g) Fehlerquellen der Versuche. - Die Fehlerquellen bei den Polymerisationsversuchen waren folgende : 1) musste während sich das Versuchrohr schon im Ofen befand, von der Vorwär-

mung³-auf die Versuchstemperatur erhitzt werden, was nicht immer die gleiche Zeit in Anspruch nahm. Diese Zeit wurde zur Versuchsdauer nicht hinzugezählt, und konnte bei der Berechnung des Prozentgehaltes an Polymerisat auf keine Weise in Betracht gezogen werden. Die dadurch verursachten Fehler sind natürlich bei den kurzen Versuchen grösser als bei den langen; 2) Ist die Destillationsmethode zur Bestimmung des Prozentgehaltes an Polymerisat eine durchaus nicht einwandfreie, selbst wenn im N_2 -Strom destilliert wird. Man kann wohl durch Anwendung von ein und demselben, oder gleichgrossen Kolben mit in gleicher Höhe befindlichen Destillationsrohren bei gleichartiger Destillation befriedigend übereinstimmende Resultate erhalten, absolut genommen sind sie aber sicher zu gross, da ein Teil des Diallyls, der von der Grösse des Kolbens abhängt, in diesem unvermeidlich zurückbleibt, und das Dimer, da es erst im Vakuum destilliert, wohl kaum mit dem Diallyl mitgerissen wird. Die Annahme, dass der Polymerisationsgrad tatsächlich kleiner als der gefundene ist, wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass bei der Destillation des Dimer's im Vakuum, das Gewicht des aufgefangenen Dimeres kleiner war, als es der Abnahme des Kolbeninhaltes nach, sein müsste. Allerdings ist es nicht ausgeschlossen, dass das Dimer im Vakuum sich in Dampfform etwas verflüchtigt. 3) Sind die meisten Polymerisationsversuche in einer Luftatmosphäre vorgenommen worden, ebenso trennte man das unverändert gebliebene Diallyl vom Polymerisat durch Destillation, ohne Anwendung eines N_2 -Stromes, wodurch eine teilweise Oxydation des Polymerisates unausbleibbar ist. Dieser Feh-

ler hätte vermieden werden können.

B. Die Polymerisationsversuche und ihre Diskussion.

Die Polymerisationsversuche verliefen nicht so übersichtlich, wie anfangs zu erwarten war. Bei einer Reihe von Polymerisationsversuchen mit Diallyl II zeigte die Änderung des Prozentgehaltes an Polymerisat mit der Erhitzungsdauer einen gesetzmässigen Charakter, bis Resultate gefunden wurden, die ~~völlig~~ kleiner waren und ganz aus dem Rahmen der gefundenen Gesetzmässigkeit herausfielen. Bei Versuchen von gleicher Erhitzungsdauer war der Unterschied im Prozentgehalt an Polymerisat und die Abweichungen der entsprechenden Konstanten des Polymerisationsproduktes viel grösser, als es die Fehlergrenzen zulassen. Dieser Umstand erschwerte sehr die Klärung des Polymerisationsverlaufes. Schliesslich erwies es sich, dass das ursprüngliche und das abdestillierte Diallyl sich bei der Polymerisation verschieden verhielten. (Dabei hatte letzteres eine von der des ursprünglichen Diallyls nur wenig abweichende Refraktion). Das abdestillierte Diallyl wies nach der Polymerisation, bei gleicher Erhitzungsdauer, einen geringeren Prozentgehalt an Polymerisat und entsprechend kleinere Konstanten des Polymerisationsproduktes auf, als das ursprüngliche wie ihre Gegenüberstellung in folgender Tabelle zeigt.

T a b e l l e I.

Vers.- dauer in St.	Refr. n_D^{20}	Spec. Gew. d_4^{20}	%Gehalt.			
	Diall. II	abdest. D. II.	Diall. II.	abdest. D. II.	Diallyl	abdest. D. II.
4	1,4060	1,4055	0,7000	0,6988	2,7	1,7
16	1,4107	1,4075	0,7091	0,7032	9,2	4,7
20	1,4119	1,4082	0,7110	0,7036	11,3	5,9
24	1,4132	1,4088	0,7129	0,7050	12,0	6,8

Der Grund für dieses annormale Verhalten des abdestillierten Diallyls II ist in dieser Arbeit nicht aufgeklärt worden. Als hypothetische Erklärung könnte folgende, allerdings durch nichts wirklich bewiesene, Annahme gelten. Das Diallyl II muss, obwohl die Halogen-Reaktion negativ ausfiel, in geringen Mengen eine Bromverbindung enthalten haben, da im Polymerisat Brom durch die B e i l s t e i n'sche Reaktion und nach der C a r i u s'schen Methode wenigstens qualitativ nachweisbar war. Die Bromverbindung muss sich also im Polymerisat angereichert haben, woraus man schliessen kann, dass sie leichter polymerisierbar ist, als das Diallyl. Im abdestillierten Diallyl ist diese Bromverbindung dann in geringerer Menge vorhanden und der Polymerisationsgrad bei der Polymerisation des abdestillierten Diallyls dem entsprechend kleiner. Bei den geringen Polymerisatmengen, die überhaupt entstehen und wegen des relativ grossen spezifischen Gewichtes der Bromver-

bindungen, könnte dieser Umstand wohl einen merkbaren Unterschied im Polymerisationsgrade des abdestillierten und ursprünglichen Diallyls hervorrufen, allerdings ist es unwahrscheinlich, dass dieser Unterschied so gross sein kann, wie der tatsächlich beobachtete. Wahrscheinlicher ist, dass ein katalytischer Einfluss der Bromverbindung auf den Polymerisationsvorgang hier mitwirkt. Diese Erklärungen tragen aber, wie nochmals betont werden muss, einen rein hypothetischen Charakter.

Beim Diallyl III, in dessen Polymerisat kein Br nachweisbar war, wurde auch ein Polymerisationsversuch mit dem abdestillierten Diallyl vorgenommen, und es trat auch hier die Erscheinung auf, dass das abdestillierte Diallyl bei gleicher Erhitzungsdauer einen kleineren Polymerisationsgrad aufwies, als das ursprüngliche, wie es folgende Gegenüberstellung zeigt.

T a b e l l e II.

Stunden- zahl.	%Gehalt		Refraktion		Spec. Gew.	
	Diall.III	abdest. D. III.	Diall.III	abdest. D.III	Diall. III	abdest. D. III.
24	4.9	3,7	1,4069	1,4058	0,6985	0,6960

Wenn der Versuch keinen zufälligen Charakter trägt, was kaum anzunehmen ist, (denn dem Prozentgehalt nach ist der Unterschied nicht ~~viele~~ kleiner als beim Diallyl II) so muss hierfür

eine andere Erklärung gesucht werden, da die oben gegebenen in diesem Fall vollkommen versagen.

Es ist beim Diallyl I, in Übereinstimmung mit L e b e d e w , beobachtet worden, dass mehrfach abdestilliertes Diallyl einen höheren Siedepunkt aufweist als das ursprüngliche. L e b e d e w erklärt diese Tatsache durch Isomerisation. Wenn diese Annahme richtig ist, so könnte man den geringeren Polymerisationsgrad des abdestillierten Diallyls durch ein geringeres Polymerisationsvermögen des Isomeres erklären. Es muss auch hier betont werden, dass diese Erklärung nur einen rein hypothetischen Charakter trägt.

Es sollen nun die Polymerisationsversuche selbst folgen.

Eine messbare Kontraktion des Röhreninhaltes hat bei 150° und 200° nicht stattgefunden, bei 250° eine sehr geringe. Bei 300° in den Polymerisationsversuchen mit Diallyl III₂, bei welchen sich ein gelatinähnliches Polymerisat bildete, erreichte die Kontraktion nach 24-stündigem Erhitzen (Polymerisationsgrad ungefähr 96%) eine Grösse von ungefähr 10%.

Bei 150° wurde keine Polymerisation des Diallyls beobachtet.

Versuche bei 200° . - Die Versuche bei 200° sind mit Diallyl I ausgeführt worden. Leider hat man nicht darauf geachtet, ob sie mit dem ursprünglichen oder dem abdestillierten Produkt ausgeführt worden sind, wodurch sie nur einen orientierenden Charakter tragen : die Resultate können mit einem Fehler von $\pm 50\%$ der angegebenen Menge behaftet sein. Jedenfalls

war der Polymerisationsgrad gering. Nach 16-stündiger Erhitzungsdauer war der Prozentgehalt an Polymerisat 1% und vergrösserte sich auch nach drei mal vierundzwanzigstündigem Erhitzen nicht. Pyridin und Piperidin wirkten nicht in merkbarer Weise katalytisch beschleunigend auf den Polymerisationsprozess, denn nach 12-stündigem Erhitzen mit 3 Tropfen Piperidin, die nachher annähernd in Abzug gebracht wurden, waren 0,5%, bei Pyridin unter gleichen Bedingungen 1% polymerisiert.

Bei 250° sind die Vorversuche mit Diallyl I ausgeführt worden. Nach 3 x 24-stündigem Erhitzen bei einer Temperatur von ungefähr 250° (sie schwankte zwischen 240-260°) waren 18,5%, nach 9 x 24-stündigem Erhitzen 35,7% polymerisiert.

Versuche bei 250°. - Die Hauptversuche bei 250° sind mit Diallyl II und Diallyl III, und ein Versuch mit Diallyl III₂ ausgeführt und die Resultate in den Tabellen III, IV, V und VI zusammengefasst worden.

Die Tabellen enthalten die Versuchsdauer, den zugehörigen Prozentgehalt an Polymerisat, (wobei die zu ihrer Bestimmung genommene Menge an Polymerisationsprodukt angegeben ist, um die Fehlergrenzen jedes Versuches beurteilen zu können) und die entsprechende Refraktion und das spez. Gewicht des Polymerisationsproduktes; wo Parallelversuche gemacht worden sind, sind sie angegeben, ^{um} die Versuchsfehlergrenzen übersehen zu können.

Tabelle III enthält die Versuche mit Diallyl III₁, ausserdem einen Versuch mit Diallyl III₂ und einen mit abdestillier-

tem Diallyl III₁, was in der Rubrik NB angemerkt ist. Die Polymerisationsversuche sind bis auf den 16-stündigen in einer N₂-Atmosphäre ausgeführt, und bei allen ist das unveränderte Diallyl im N₂-Strom abdestilliert worden.

Tabelle IV enthält die Versuche mit Diallyl II. Die Polymerisationsversuche sind in einer Luftatmosphäre ausgeführt, und das unveränderte Diallyl ist ohne Anwendung eines N₂-Stromes abdestilliert. Dieses gilt auch für die zwei folgenden Tabellen.

Tabelle V enthält die Versuche mit abdestilliertem Diallyl II. Für sie gilt dasselbe wie für Tabelle IV.

Tabelle VI enthält Polymerisationsversuche, bei welchen die Temperatur während des Versuches übermässig gefallen oder gestiegen war, Polymerisationsversuche mit einem Gemisch von Diallyl II und abdestilliertem Diallyl II, oder 2 mal abdestilliertem Diallyl II und einen Versuch mit ätherhaltigem Diallyl II. Die entsprechenden Vermerke sind in der Rubrik NB gemacht worden. Die Daten dieser Tabelle sind zusammen mit den Daten der Tabellen IV und V zur graphischen Darstellung folgender Grössenpaare benutzt worden :

- 1) Prozentgehalt als Funktion des spez. Gew.
- 2) " " " " " " der Refraktion;
- 3) Refraktion als Funktion des spez. Gwichts.

T a b e l l e III.

Diallyl III 250°.

Erhitzungs- dauer in St.	%-Gehalt an Polym.	benutzte Menge.	Refrakt.	Spez. Gew.	NB
0	0	0	1,4035	0,6915	in einer N ₂ -Atm. polymerisiert.
8	1,7%	7,7	1,4050	0,6939	" " "
16	4,2	7,7	1,4062	0,6976	in einer Luftatm. polymerisiert.
24	4,9	7,2	1,4069	0,6985	in einer N ₂ -Atm. polymerisiert.
2 x 24	9,9	6,5	1,4108	0,7042	" " "
3 x 24	12,9	5,6	1,4140	0,7094	" " "
4 x 24	15,0	5,9	1,4153	0,7132	Diallyl III ₂ zum Versuch benutzt
24	3,7	6,1	1,4058	0,6960	Abdestil. Diall. III ₁ z. Vers.ben.

Zu dieser Tabelle gehören folgende Kurven :

- Prozentgehalt als Funktion der Zeit;
- Prozentgehalt als Funktion der Refraktion;
- Prozentgehalt als Funktion des spez. Gew.
- Refraktion als Funktion der Zeit;
- Spez. Gewicht als Funktion der Zeit ;
- Spez. Gewicht als Funktion der Refraktion.

In der Graphik sind die Zeit und der Prozentgehalt in den in der Tabelle angegebenen Grössen gezeichnet worden, während bei der Refraktion und dem spez. Gewicht nur die Differenz der Tabellenkonstanten und der Konstanten des ursprünglichen Diallyls dargestellt worden ist. Für die Kurven der übrigen Tabellen gelten dieselben Bezeichnungsweisen.

T a b e l l e IV.

Diallyl II 250°.

Erhitzungs- dauer in St.	%-Geh. an Polyme- risat.	benutzte Menge	Refr. $n_D^{20^\circ}$	Spez. Gew. $d_{40}^{20^\circ}$
0	-	-	1,4039	0,6963
4	2,7%	8,2	1,4060	0,7000
4	?	-	1,4060	0,7000
8	4,6	8,7	1,4072	0,7033
8	4,8	8,4	1,4073	0,7036
12	7,3	9,2	1,4095	0,7060
12	6,4	8,9	1,4092	0,7057
16	9,2	9,3	1,4105	0,7091
16	9,2	8,5	1,4110	0,7091
20	11,3	9,3	1,4118	0,7109
20	?	-	1,4121	0,7112
24	12,0	9,6	1,4132	0,7129

T a b e l l e V.

abdestilliertes Diallyl II
250°

Erhitzungsd. in Stunden	%-Geh. an Polym.	benutzte Menge	Refrakt. $n_D^{20^\circ}$	Spez. Gew. $d_{40}^{20^\circ}$
4	1,7%	9,6	1,4055	0,6988
16	4,9	8,1	1,4074	0,7033
16	4,6	8,3	1,4076	0,7031
20	5,9	5,5	1,4082	0,7036
24	6,8	8,1	1,4088	0,7052
24	6,8	7,2	1,4088	0,7049

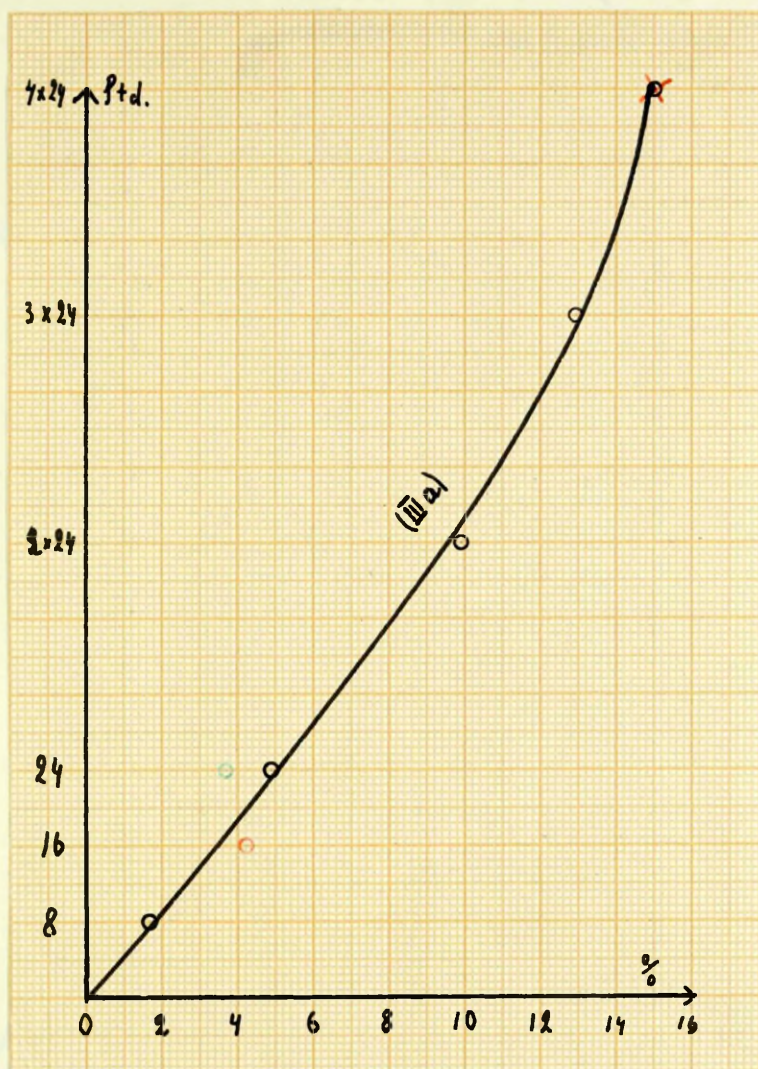
T a b e l l e VI.

250°

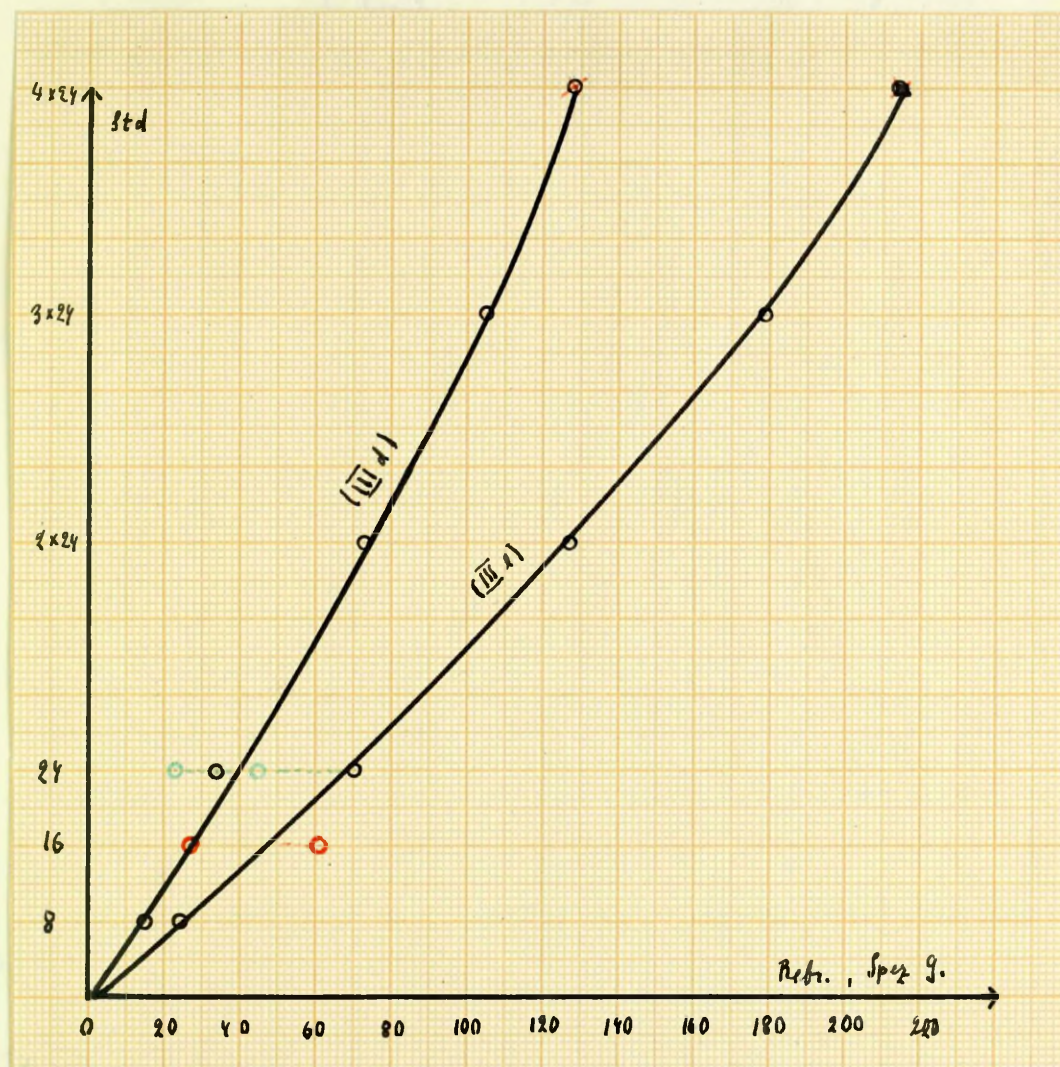
Erhitz. dauer in Stunden	%-Geh. i. Polym.	benutzte Menge.	Refrak. $n_D^{20^\circ}$	Sp. Gew. $d_{40}^{20^\circ}$	NB
24	14,3%	8,9	1,4157	0,7174	Temp. zu stark gestieg.
16	4,0	9,7	1,4670	0,7009	Temp. gefallen.
20	7,1	8,3	1,4090	0,7053	Diallyl II + abdestill. Diallyl II
12	4,8	9,5	1,4076	0,7033	Diall. II + abd. Diall. II
24	4,8	6,4	1,4078	0,7033	2x abdestill. Diall.
20	9,2	8,9	1,4072	0,7089	Ätherhaltige Vor- frakt. d. Diall. II $d_{40}^{20^\circ}$ sp. Gew. 0,6966 $n_D^{20^\circ}$ 1,4000

Graphik 1. Zeit - Prozentgehalt - Kurve für Diallyl III.

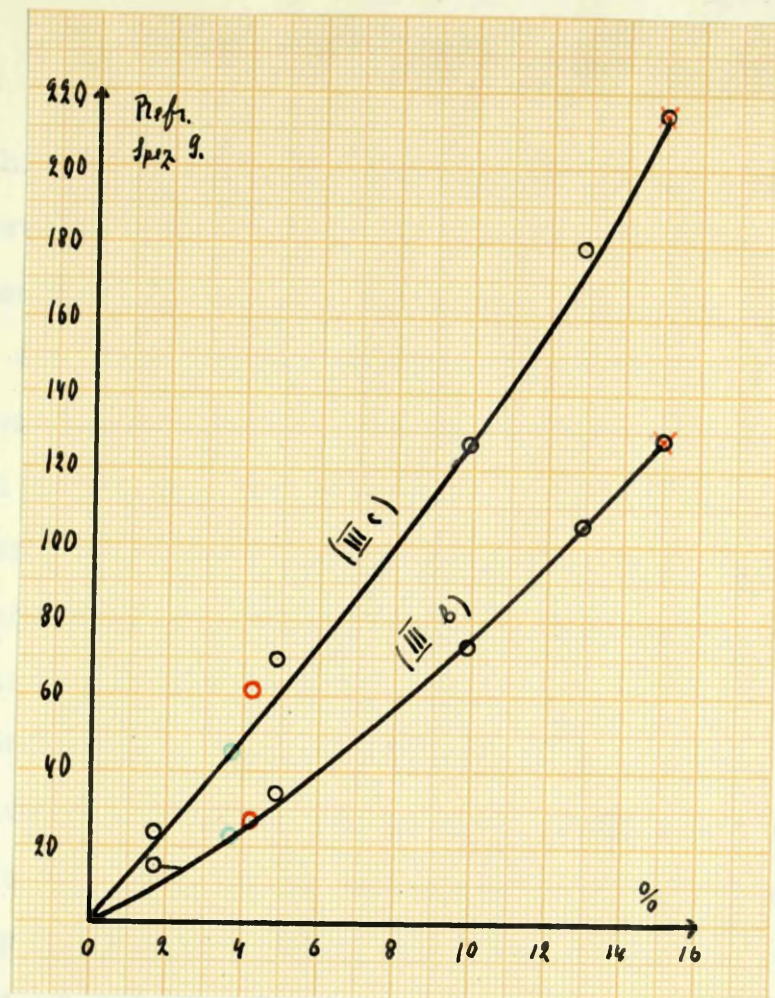
(IIIa)



Graphik 1. - Sie ist durch zwei aus der Kurve herausfallende Punkte interessant. Der grüne Kreis stellt den mit abdestilliertem Diallyl III₁ ausgeführten Polymerisationsversuch dar : der Prozentgehalt ist kleiner als beim ursprünglichen Diallyl III₁. Der rote Kreis bezeichnet einen Polymerisationsversuch, der im Gegensatz zu den andern, nicht in einer N₂ - sondern einer Luftatmosphäre ausgeführt wurde. Der Polymerisationsgrad ist hier grösser, als er der Kurve nach sein müsste, und als er aller Wahrscheinlichkeit nach gewesen wäre wenn man in einer N₂-Atmosphäre gearbeitet hätte. Die hier anzunehmende katalytische Wirkung des O₂ hat schon L e b e d e w beobachtet. Das rote x bezeichnet einen Versuch mit Diallyl III₂. Die hier angegebenen Bezeichnungsweisen gelten für die Diagramme 2,3 und 4.



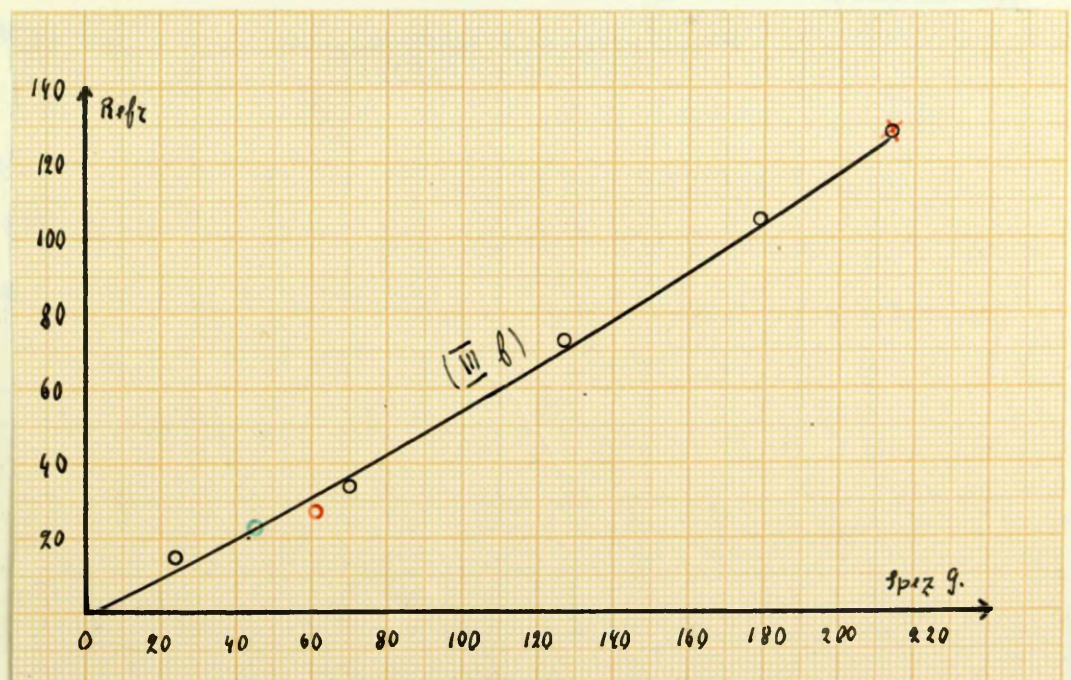
Graphik 2! Auffallend sind wieder die aus der Kurve herausfallenden Punkte für abdestilliertes Diallyl III₁, während in den nächsten zwei Diagrammen Graphik 3 und 4, wo die Zeit nicht funktioniert die Abweichungen kaum die Fehlergrenzen der übrigen Versuchsdaten überschreiten. Die Änderung des spez. Gewichtes mit der Zeitdauer des Versuches, also auch mit dem Polymerisationsgrade (Graphik 3) ist grösser als die entsprechende Änderung der Refraktion. Dieselbe Gesetzmässigkeit finden wir beim Diallyl II (Graphik 6.) und beim abdestillierten Diallyl II (Graphik 7) wieder.



Graph.4.

Graphik 4 . Refrakt. - spez. Gew. Kurve (III f)

Die Beziehung der Refraktion u. des spez. Gewichtes ist beinahe linear.



Dasselbe gilt für Diallyl II (Graphik 9) obwohl dort die Versuchsfehlergrenzen viel grösser sind.

Graphik 5. - Aus der Graphik 5 ist zu ersehen, dass das abdestillierte Diallyl II (Va) bei gleicher Zeitdauer des Versuches einen viel kleineren Polymerisationsgrad besitzt, als das Diallyl II (IVa). Vergleicht man die Kurve des abdestillierten Diallyls II (Gr. 5, (Va) mit der entsprechenden Kurve des Diallyls III₁ (Graph. 1 (IIIa)), so sieht man, dass der Polymerisationsgrad (bei gleicher Zeitdauer d. Versuches) beim abdestillierten Diallyl II (Va) nur wenig grösser ist als beim Diallyl III₁.

Graphik 6 u. 7. Vergleicht man die Refraktion und das spez. Gewicht des Polymerisationsproduktes des ursprünglichen Diallyls II (Graphik 6) und des abdestillierten Diallyls II (Graph. 7) miteinander, so zeigt sich, dass die Konstanten (bei gleicher Zeitdauer d. Versuches) beim abdestillierten Diallyl, entsprechend dem geringeren Polymerisationsgrade, kleiner sind als beim Diallyl II.

Graphik 8 u. 9. - Die starken Schwankungen in der Graphik 8 und 9 sind zum Teil darauf zurückzuführen, dass die Daten des Diallyls II, des abdestillierten Diallyls II und die Daten der Tabelle IV zur Darstellung gelangt sind.

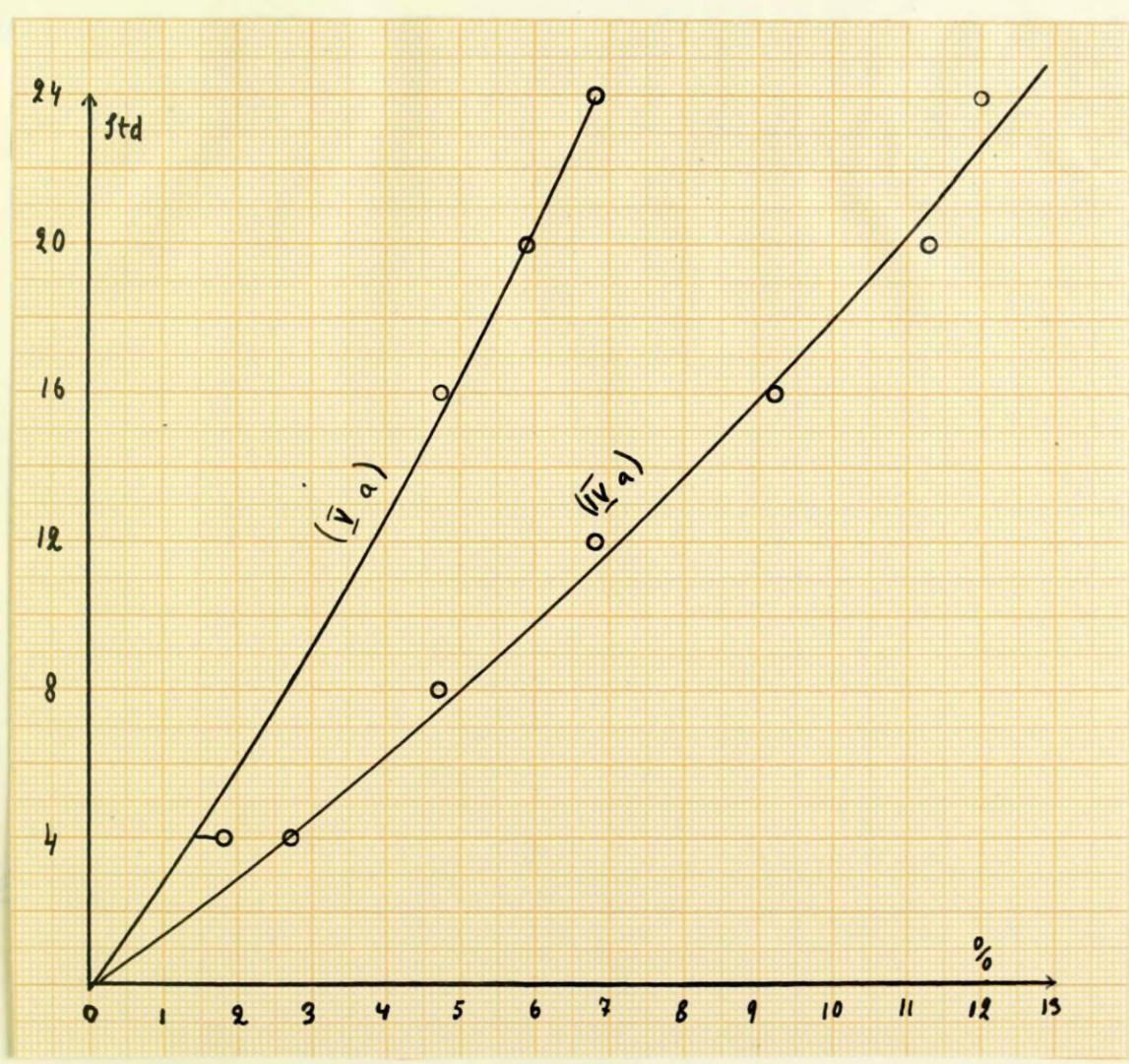
Graphik 5.

Zeit (IVd)

Kurve f. Diallyl II.
Spez. Gew. (IVa)

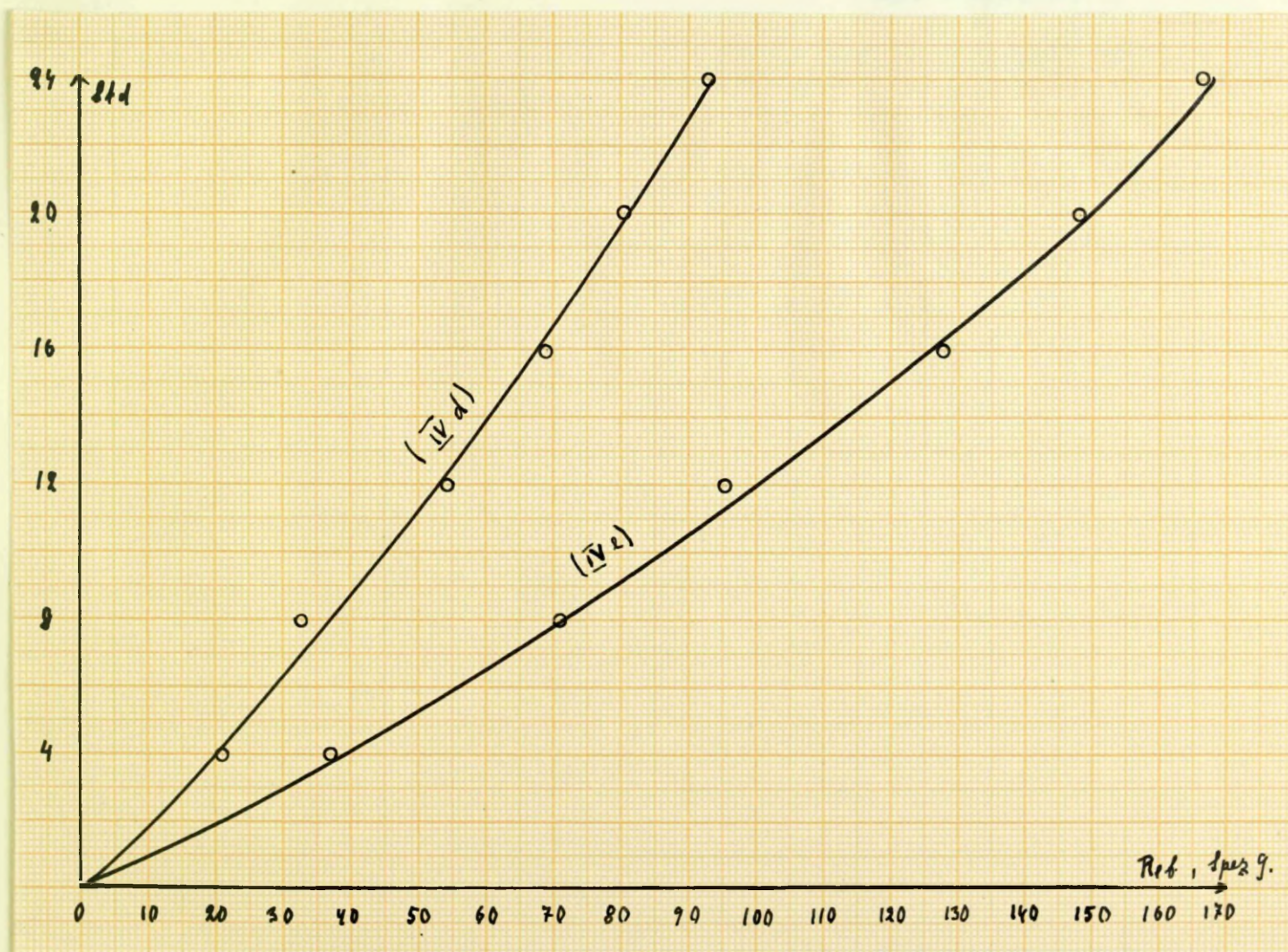
Graphik 5.

Zeit - %-Gehalt - Kurve für Diallyl II (IVa) und abdest.
Diallyl II (Va) .



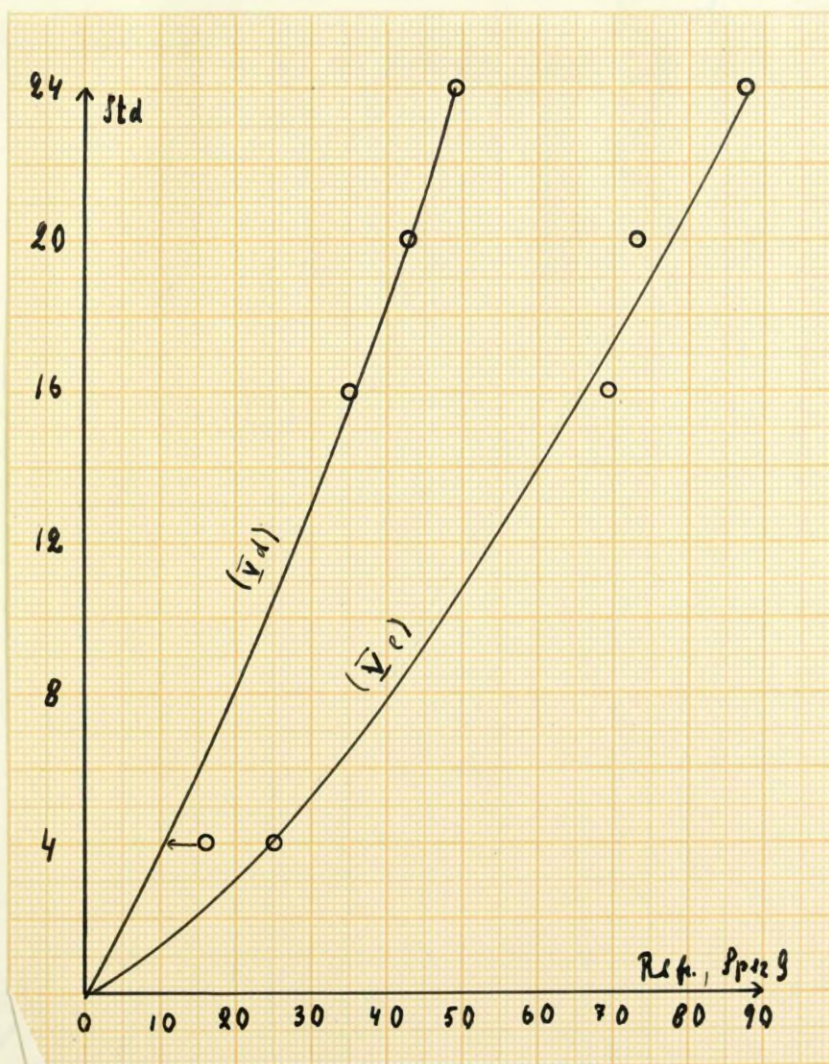
Graphik 6.

Zeit { Refr. (IVd)
- Kurve f. Diallyl II.
spez. Gew. (IVe)



Graphik 7.

Refr.(Vd)
Zeit -Kurve für abdes.Diallyl
II.
sp. Gew.(Ve)



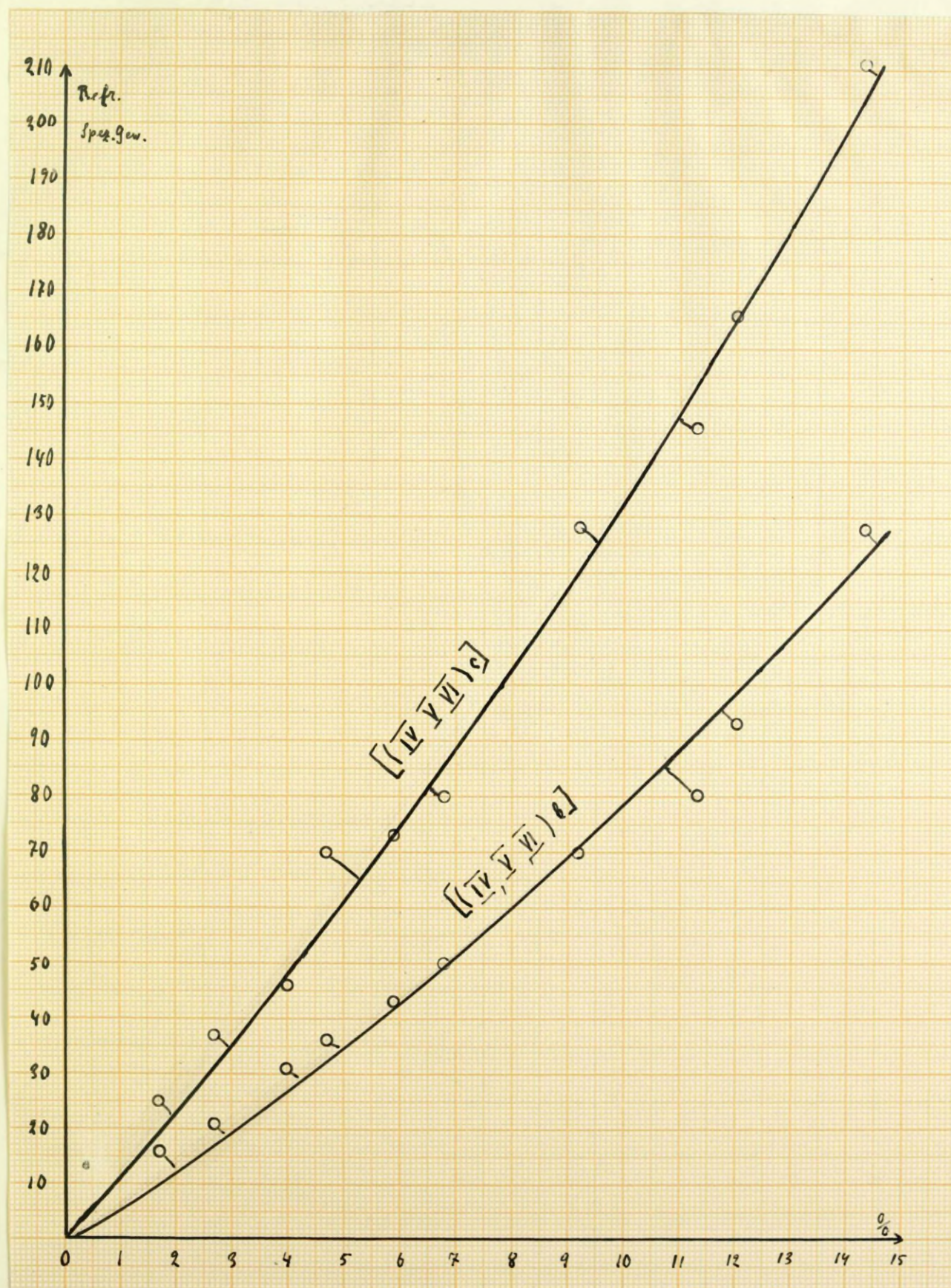
Graphik 8.

Refr.(IV,V,VI)b

%-Geh.

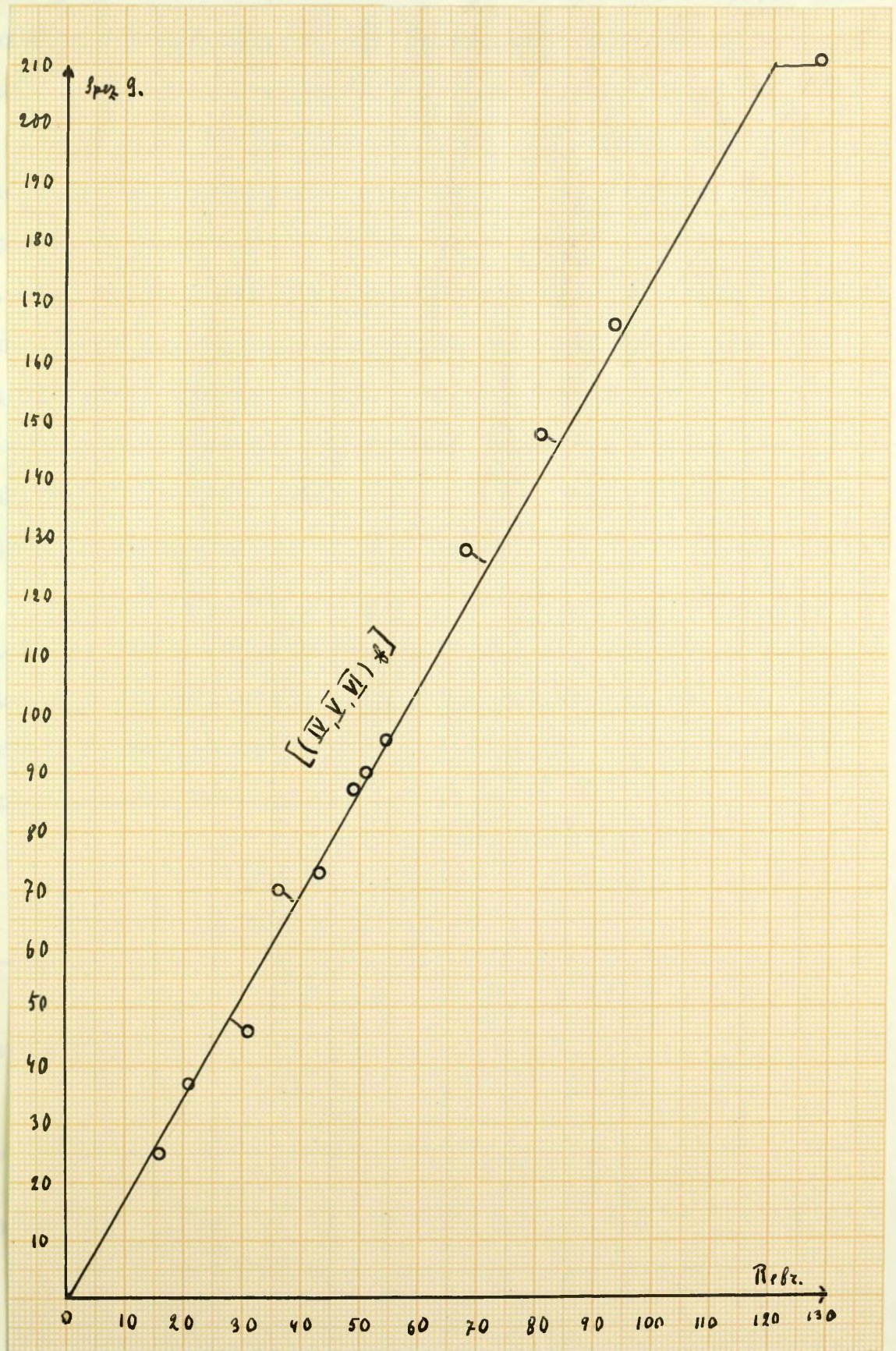
-Kurve, zusammengest. aus den mittleren Wer-
der Tabellen IV, V, VI.

sp.Gew.(IV,V,VI)c



Graphik 9.

Refraktion - sp. Gew. (IV, V, VI)f -Kurve, zusammengestellt aus
den mittleren Werten der Tab. IV, V, VI.



Viskositätsmessungen des Polymerisationsproduktes sind nur gemacht worden, wenn von letzterem mehr als 10 cm³ zur Verfügung standen, denn die Dimensionen des vorhandenen Viskosimeters erlaubten es nicht mit einer kleineren Menge zu arbeiten. Da nun bei der verhältnismässig geringen Änderung des Polymerisationsgrades, die Viskositätsänderungen sehr klein, die Versuchsfehler der Viskositätsmessungen aber gross waren, so verzichtete man späterhin auf die Bestimmung dieser Grösse, um bei den Polymerisationsversuchen mit einer geringeren Menge Diallyl arbeiten zu können.

Tabelle VII enthält die Zusammenstellung der lückenhaften Viskositätsmessungen mit dem zugehörigen Prozentgehalt an Polymerisat.

Aus der Tabelle ersieht man, dass die Änderungen der Viskosität nur etwas grösser als die Fehlergrenzen sind und dass die Viskositätsmessungen nur von Wert wären bei Polymerisationsversuchen von langer Zeitdauer, wo der Polymerisationsgrad grösser ist.

T a b e l l e VII.

Viskositätsmessungen bei 20 °.

%-Geh. alt.	0	1,7	2,7	4,2	4,6	4,8	4,8	4,9
Viskos. 20°	0,732 0,735	0,737	0,740	0,746	0,743	0,744	0,744	0,750
%-Geh. alt.	6,4	6,8	7,1	9,2	9,2	9,2	11,3	12,0
Viskos. 20°	0,748	0,750	0,749	0,756	0,755	0,756	0,757	0,768

Die Polymerisationsversuche bei 300° . - Die Polymerisationsversuche bei 300° sind mit Diallyl II und Diallyl III₂ ausgeführt worden. Das Diallyl II und Diallyl III₂ verhielten sich bei der Polymerisation bei 300° schon qualitativ ganz verschieden. Das Polymerisationsprodukt des Diallyls II stellte ein gelbliche viskose Flüssigkeit dar, in der einige braune Flocken schwebten, die zur Bestimmung des Prozentgehaltes an Polymerisat und der Konstanten^{des} Polymerisationsproduktes abfiltriert wurden. Das Polymerisationsprodukt des Diallyls III₂ enthielt 1. ein gallertartiges, durchsichtiges, festes Produkt, dessen Menge sich mit der Zeitdauer des Versuches vergrößerte, und das sich am Boden des Polymerisationsrohres absetzte, 2. ein wasserhelles, viskoses Produkt, das mit dem unverändert gebliebenen Diallyl eine homogene Phase bildete. Ob der allerwahrscheinlichkeit nach vorhandene Äthergehalt im Diallyl III₂ den Reaktionsverlauf so beeinflusste, oder andere Ursachen hier mitwirkten ist in dieser Arbeit nicht festgestellt worden. Leider musste im Interesse einer vollständigen Versuchsreihe des Diallyls III₁ bei 250° auf eine Polymerisation dieses Diallyls bei 300° verzichtet werden, da es in nicht genügender Menge vorhanden war.

Die unvollständigen Polymerisationsversuche bei 300° sind für Diallyl II in der Tabelle VIII, für Diallyl III₂ in der Tabelle IX zusammengefasst.

Die Polymerisationsversuche wurden mit Diallyl II in einer Luftatmosphäre, mit Diallyl III₂ in einer N₂-Atmosphäre ausgeführt. Bei beiden wurde das unveränderte Diallyl im N₂-Strom abdestilliert.

Es war schwer den Prozentgehalt an Polymerisat beim Diallyl III² auch nur annähernd genau zu bestimmen, da die gelatinähnliche Masse so fest an dem Versuchsrohr haftete, dass sie nicht herausgeklopft werden konnte; auch mit einem Glasstabe oder Drahte konnte man die Masse nicht quantitativ herausziehen. Die einzige Möglichkeit zur Bestimmung bestand darin, den flüssigen Anteil ins leere Ende des Rohres zu kippen und das letztere oberhalb der Gelatinmasse abzusprengen, worauf der flüssige Teil gesondert nach der üblichen Destillationsmethode bestimmt wurde, während der feste Anteil einfach durch Aufwiegen des Rohres mit der Gelatinmasse und nach deren Entfernung durch Zurückwiegen des leeren Rohres festgestellt wurde.

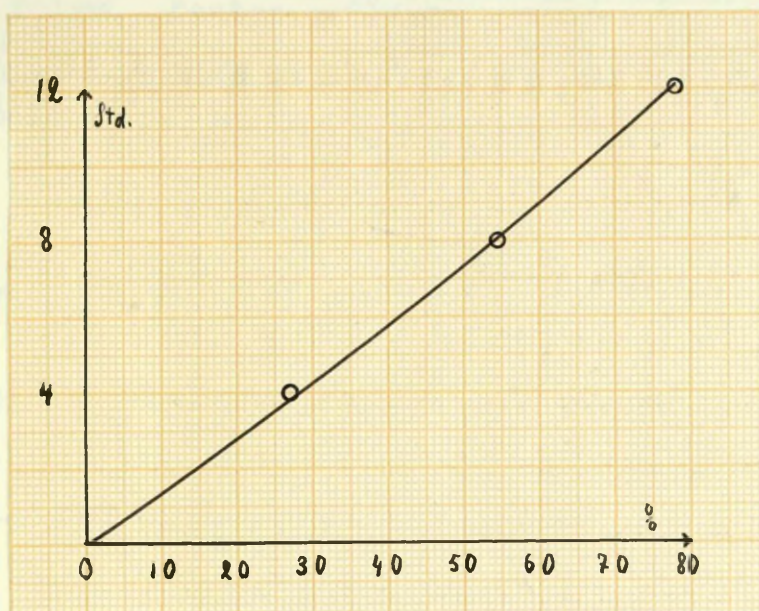
T a b e l l e VII .

300° , Diallyl II.

Erhitzungs- i. St.	%-Gehalt an Polym.	benutzte Menge.	Refr. $n_D^{20^\circ}$	spez. Gew. $d_4^{20^\circ}$
0	-	-	1,4039	0,6963
4	27,0	4,7	1,4290	0,7340
4	26,5	8,2	-	-
8	53,5	6,9	1,4582	0,7920
8	55,5	8,9	1,4605	0,7932
12	78,0	8,2	1,4975	-

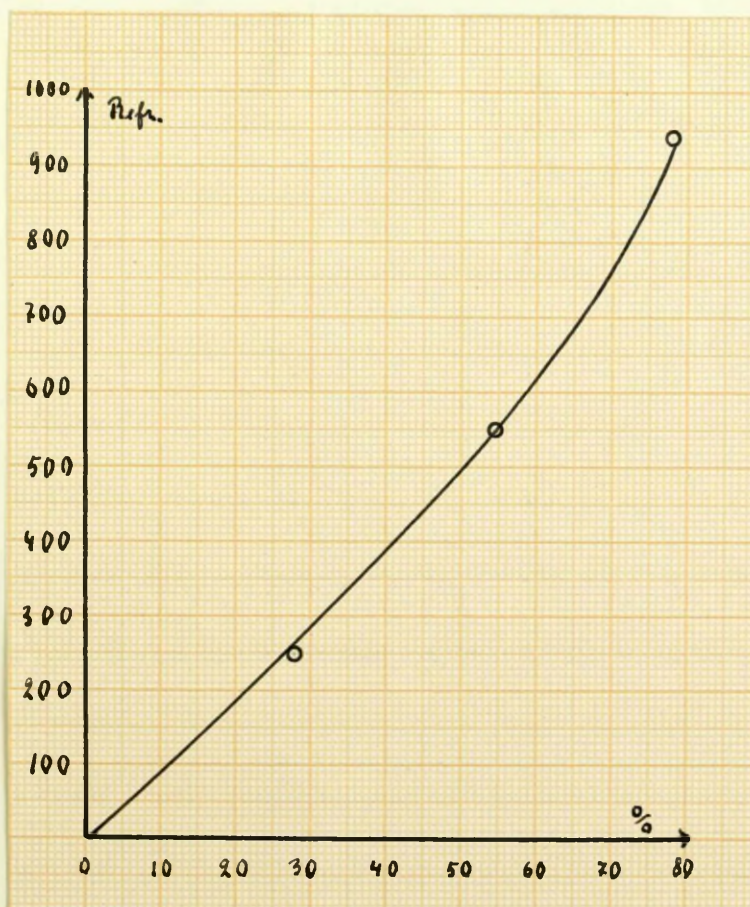
Zu dieser Tabelle gehören : Graphik 10, Zeit- %-Gehalt, Kurve.
Graphik 11 - Prozentgehalt - Refraktion, Kurve.

Zeit - %-Gehalt Kurve für Diallyl II bei 300° .



Graphik 11.

Prozentgehalt - Refrakt. - Kurve.



T a b e l l e IX.

Erhitz.- dauer in Stunden.	gr Polym. produkt. Diall.+ Polym.	festes + flüssig. Polymer.	flüss. Polym. + Diall.	fest. Polym.	flüss. Polym.	% abdest. Diall.	NB
8	?	?	6,8611	-	2,8715 42%	58%	Der %-Geh. ist auf flüss. Pol.+Diall. bezogen.
16.	8,3756	7,4696 89%	2,0464	6,3292 75,5%	1,1404 13,5%	11%	
24	4,7960	4,5900 96%	-	-	-	4%	

--oo0oo--

Das Polymerisat wurde im Vakuum bei versch. Tem-
peraturen in H_2 -Strom destilliert. Destilliert wurden konnte nur
ein Produkt, während der Rest ohne Siedepunkt destillier-
bar war. Das Subprodukt siedete bei ungefähr 10 mm bei 100-
110°, bei 5-6 mm zwischen 85-90° und zwar schied sich das
bei 150° erhaltene Polymerisat 15-20%, das bei 300° erhal-
tene 22-35% des vollen Stieres. Diese Prozentgehalte sind
niedriger als bei 1. weil mit kleinen Mengen gearbeitet
wurde (2,5-3,5 gr) und 2. weil sie höher als bei 1. sind, das
Prozentgehalt an Stickstoff aufgefunden wurde viel kleiner war
als der nach der Abnahme des Polymerisats berechnete. Der
Verlustgehalt betrug bis zu 50%. Der Prozentgehalt an Stickstoff
bei 250° erhaltenen Polymerisat ist nach dieser Vorzeichen ge-
eignet, als 10 bei 300° erhalten. Es scheint also, die an einigen
Kohlenwasserstoffen des Divinyltyps gebundene Polymerisation von

III. Die Untersuchung des Polymerisates.

Das spez. Gewicht und die Refraktion des bei 250°
aus Diallyl II erhaltenen Polymerisates waren

T a b e l l e X.

Probe	I	II	III
$n_D^{20^\circ}$	1,4823	1,4865	0,4825
$d_{40}^{20^\circ}$	0,9055	0,9074	0,9068

Das Polymerisat wurde im Vakuum bei verschiedenen Drucken im N_2 -Strom destilliert. Isoliert werden konnte nur ein Produkt, während der Rest nicht ohne Zersetzung destillierbar war. Das Rohprodukt siedete bei ungefähr 20 mm zwischen 97-103°, bei 5 - 6 mm zwischen 85 - 89° und zwar enthielt das bei 250° erhaltene Polymerisat 16 - 20% , das bei 300° erhaltene 12 - 15% des rohen Dimeres. Diese Prozentgehalte sind ziemlich unzuverlässig 1. weil mit kleinen Mengen gearbeitet wurde (2,5 - 3,5 gr) und 2. weil wie schon einmal erwähnt, der Prozentgehalt an wirklich aufgefangenem Dimer viel kleiner war, als der nach der Abnahme des Kolbeninhaltes berechnete. Der Unterschied betrug bis zu 50%. Der Prozentgehalt an Dimer im bei 250° erhaltenen Polymerisat ist nach diesen Versuchen grösser, als im bei 300° erhaltenen. Es scheint also, die an einigen Kohlenwasserstoffen des Divinyltypus gemachte Beobachtung von

L e b e d e w. , dass der Prozentgehalt am Dimer bei höheren Polymerisationstemperaturen grösser ist, als bei niedrigeren hier nicht zuzutreffen .

Das rohe Dimer wurde in einem Fraktionierkolben , der eine Spirale enthielt, bei 1 - 2 mm fraktioniert. Man erhielt folgende Fraktionen

1. 54-56° ; 2. 56 - 57,5° ; 3. 57,5 - 58,8°.

Das spezif. Gewicht und die Refraktion dieser Fraktionen waren wie aus Tabelle XI zu ersehen ist folgende :

T a b e l l e X I.

Siedep. bei 1-2mm.	$n_D^{20^\circ}$	$d_{40}^{20^\circ}$
54 -56°	1,4709	0,8504
56- 57,5°	1,4725	0,8534
57- 58,8°	1,4743	0,8542

Natürlich tragen diese Konstanten nur einen vorläufigen orientierenden Charakter, da eine auch nur annähernd befriedigende Fraktionierung der geringen, zur Verfügung stehenden Dimer-Mengen wegen nicht möglich war.

Die Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen die Annahme von L e b e d e w , dass das isolierte Produkt ein Dimer des Diallyls ist, wie folgende Molekulargewichtsbestimmungen der Tabelle XII zeigen. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit einem Dimer vom Siedepunkt 86-88° (5-6mm) ausgeführt.

T a b e l l e XII.

Molekulargewichtsbestimmungen
des Dimeres.

Lösungs- mittel.	Bestimm- ungsart.	Gewicht od. Volum. des Lösungsmitt.	Gewicht des gelöst. Dimeres.	Temp.- Erhöh. oder Erniedr.	Mol-Gewicht
C_6H_6	kryoskop.	32,42 gr	0,2508	0,221	175
C_6H_6	"	32,42 "	0,5498	0,475	178
CH_3COOH	"	11,30 "	0,1459	0,295	171
C_6H_6	ebullioskop.	11,5 cm ³	0,4076	0,552	205
C_6H_6	"	16,6 "	0,4076	0,381	206
C_6H_6	"	32,6 "	0,4076	0,231	175

Das theoretische Molekulargewicht ist 164, die Übereinstimmung also einigermaßen befriedigend.

Die Verbrennungsanalysen mit Kupferoxyd ergaben die in der Tabelle XIII zusammengestellten Resultate .

T a b e l l e XII.

Verbrennungsanalysen des Dimeres.

gr Dimer	gr H_2O	gr CO_2	%- H_2	theor. H_2 -%.	%-C	theor. C-%.
0,1552	0,1699	0,4896	12,25	12,28	86,03	87,72
0,2013	0,2216	0,6430	12,32		87,1	

Die erste Verbrennung ist mit einem Dimer vom Siedep. 54-56° (1 - 2 mm), die zweite mit einem vom Siedepunkt 86-88° (5 - 6mm) ausgeführt.

Der Rückstand aus dem Destillationskolben, das oder die Polymere enthaltend, konnte wie schon gesagt, nicht destilliert werden. Die Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, wie aus Tabelle 13 zu ersehen ist, eine schlechte Übereinstimmung, sowohl für Versuche mit demselben Lösungsmittel, als besonders bei Anwendung verschiedener.

Die Wahl eines Solventes war sehr schwierig, da das Polymer in fast allen bekannteren Lösungsmitteln praktisch wenigstens in der Kälte unlöslich war. Es konnte also fast nur die ebullioskopische Methode angewendet werden. In dem Versuch mit Stearinsäure war die geschmolzene Stearinsäure etwas opalesziert, so dass es nicht unmöglich ist, dass das Polymer sich nicht vollkommen gelöst hatte, konstatiert werden konnte es aber nicht.

T a b e l l e XIII.

Molekulargewichtsbestimm. d. Polymeres, das bei 250- und 300° aus Diallyl II erhalten ist.

Lösungs- mittel.	Bestimm. Art.	Gew. oder Volum. d. Lösgm.	Gewicht d. gelöst. Polym.	Temper. Erhöhh.o. Erniedr.	Molek. Gew.
C_6H_6	ebulliosk.	21,4 cm ³	0,1481	0,082	274
C_6H_6	"	19,5 "	0,4326	0,280	258
C_6H_6	"	21,5 "	0,4326	0,211	306
C_6H_6	"	27,1 "	0,4326	0,172	302
C_6H_6	"	21,5 "	0,1102	0,060	275
C_6H_6	"	21,7 "	0,1542	0,083	270
CH_3COOH	"	19,6 "	0,1134	0,057	226
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	kryosk.	4,8 gr	0,0344	0,073	420

Das Molekulargewicht schwankt also nach diesen Bestimmungen zwischen dem dreifachen theoretischen ($3 \times 82 = 246$) und dem fünffachen theoretischen ($5 \times 82 = 410$) Werte.

Die Verbrennungen des Polymeres mit Kupferoxyd sind in Tabelle XIV zusammengefasst. Sie zeigen, dass eine teilweise Oxydation des Polymeres stattgefunden hat. Ausserdem ist im Polymer eine geringe Menge Brom enthalten, die quantitativ nicht bestimmt werden konnte.

T a b e l l e XIV.

Verbrennungsversuche des Polymeres das bei 250 und 300° aus Diallyl II erhalten ist.

Proben	gr Polymer	gr H ₂ O	%H ₂	gr CO ₂	%-C
I	0,2120	0,2275	12,01	0,6531	84,01
I	0,1792	0,1926	12,02	0,5559	84,58
I	0,1920	0,2021	11,75	0,5912	83,97
II	0,4121	0,4247	11,53	1,2321	81,5
II	0,2532	0,2641	11,67	0,7550	81,3
III	0,1909	0,2015	11,81	0,5834	83,3
III	0,2151	0,2261	11,76	0,6590	82,7

theor. H₂-% - 12,28
 " C%-% - 87,72.

Das bei 300° durch Polymerisation des Diallyls III₂ erhaltene gelatinähnliche Produkt war in allen bekannteren Solventen selbst beim Erhitzen unlöslich, das Molekulargewicht konnte daher nicht bestimmt werden.

Es war im Vakuum ohne Zersetzung nicht destillierbar. Die Verbrennungsanalysen mit Kupferoxyd ergaben die in der Tabelle XV zusammengestellten Daten. Es war bromfrei, enthält aber eine geringe Sauerstoffmenge, wie aus den Verbrennungsdaten zu ersehen ist.

T a b e l l e X V.

Verbrennungsversuche des gelatinähnlichen Polymeres
das bei 300 aus Diyllyl III₂ erhalten ist.

gr Polym.	gr H ₂ O	% -H ₂	gr CO ₂	%-C.
0,1602	0,1731	12,10	0,5081	86,5
0,2580	0,2793	12,11	0,8223	86,9
0,2302	0,2511	12,21	0,7315	86,7
				theor. H ₂ -% - 12,28
				" C-% - 87,72

Z u s a m m e n f a s s u n g .

1. Die Polymerisationsversuche mit Diallyl haben ergeben, dass das Diallyl polymerisierbar ist. Der Polymerisationsgrad hängt von der Temperatur, der Zeitdauer des Versuches und der Reinheit des verwendeten Diallyls ab.
2. Eine messbare Kontraktion des Röhreninhaltes nach der Polymerisation ist nur bei den Versuchen bei 300° zu beobachten.
3. Bei 150° findet keine merkbare Polymerisation statt, bei 200° eine sehr geringe. Pyridin und Piperidin wirken bei dieser Temperatur nicht wesentlich beschleunigend auf den Polymerisationsprozess.
4. Erst bei 250° ist der Polymerisationsgrad genügend gross, um (bei Anwendung des gleichen Diallyls) eine brauchbare Zeitkurve zu erhalten. Die Konstanten (spez. Gew. Refr.) des Polymerisationsproduktes ändern sich in gesetzmässiger Weise mit dem Polymerisationsgrade und zwar das spez. Gewicht stärker, als die Refraktion. Das Polymerisat ist eine viskose Flüssigkeit.
5. Bei 300° ist das Polymerisat, je nach dem verwendeten Diallyl, eine viskose Flüssigkeit oder ein Gemisch eines gallertartigen, festen Produktes mit einer viskosen Flüssigkeit.
6. Aus dem flüssigen Polymerisat ist ein Dimer isolierbar.
7. Der Rest, welcher nach der Isolierung des Dimeres verbleibt, ist im gewöhnlichen Vakuum nicht destillierbar. Beim Stehen an der Luft oxydiert er sich teilweise. Das Molekulargewicht ist nur schwer und unsicher bestimmbar.

8. Das gallertähnliche Polymerisat lässt sich im gewöhnlichen Vakuum nicht destillieren und das Molekulargewicht seiner Unlöslichkeit wegen nicht bestimmen.

Dem Leiter des organisch-chemischen Laboratoriums, Herrn Professor K o g e r m a n , möchte ich zum Schlusse für die Anregung zu dieser Arbeit und für die wertvollen Hinweise und Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.