

464. Hans Stobbe und Fritz Reuss: Einfluß des Lichtes auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des Phenyl-butadiens.

(Eingegangen am 21. November 1912.)

Liebermann und Riiber¹⁾ haben durch Erhitzen des Phenyl-butadiens, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH_2$, auf 250° das Bis-phenyl-butadien, $C_{20}H_{20}$, Sdp. 221° (17 mm) erhalten. Doebner und Staudinger²⁾ gewannen das gleiche Dimere beim Erhitzen der beiden stereoisomeren Cinnamyliden-essigsäuren, Carl von der Heide³⁾ beim Kochen des Phenyl-butadiens mit Pyridin. Klages beobachtete, daß der monomere Kohlenwasserstoff sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke⁴⁾, jedoch auch schon bei längerem Stehen⁵⁾ polymerisire zu einer dicken Masse von niederem spezifischem Gewichte. Und schließlich haben Auwers und Eisenlohr⁶⁾ konstatiert, daß das Phenylbutadien, das durch Erhitzen des Methyl-styryl-carbinols mit Kaliumbisulfat hergestellt werden sollte, sich so gut wie vollständig polymerisiert hatte. Da nun das dem Phenyl-butadien nah verwandte Styrol sich ebenfalls und zwar besonders schnell bei der Belichtung polymerisiert, und da ferner einige Derivate des Kohlenwasserstoffes, wie Cinnamyliden-malonsäure⁷⁾, Cinnamyliden-benzylcyanid⁸⁾ usw.⁹⁾ lediglich durch Lichtstrahlen in wohlcharakterisierte Dimere verwandelt werden, war es angezeigt, auch den Einfluß des Lichtes auf die Polymerisations-Geschwindigkeit des Phenyl-butadiens zu studieren. Zu diesem Zwecke wurden Parallelversuche, je ein Dunkel- und ein Lichtversuch ausgeführt und die jeweiligen Zustandsänderungen, wie beim Cyclopentadien¹⁰⁾, durch Messung der Lichtrefraktion verfolgt.

Das als Ausgangsmaterial dienende, nach von der Heides Verfahren bereitete Phenyl-butadien ist ein farbloses, bei 96° (18 mm Druck) siedendes Öl, dessen Dämpfe die Schleimbhäute des Halses und besonders der Augen sehr stark angreifen. Ob diese Wirkung nur unserem Präparate eigen ist oder ob sie sich speziell bei uns bemerkbar gemacht hat, bleibt abzuwarten. Es erscheint uns aber wichtig, hierauf hinzuweisen, da kein anderer Forscher, vielleicht mit Ausnahme von Klages, diese physiologischen Erscheinungen erwähnt, und da ferner nach dem Urteil von Auwers und Eisenlohr die verschiedenen

¹⁾ B. **35**, 2697 [1902]. ²⁾ B. **36**, 4321 [1903]. ³⁾ B. **37**, 2103 [1904].

⁴⁾ B. **35**, 2649 [1902]. ⁵⁾ B. **40**, 1768 [1907]. ⁶⁾ J. pr. [2] **84**, 42 [1912].

⁷⁾ Riiber, B. **35**, 2411 [1902].

⁸⁾ Vergl. die Abhandlung von Stobbe auf S. 3396 ff. dieses Heftes.

⁹⁾ Macleod, Am. **44**, 331 [1910] und Reimer, Am. **45**, 417 [1912].

¹⁰⁾ Stobbe und Reuss, A. **391**, 151 [1911].

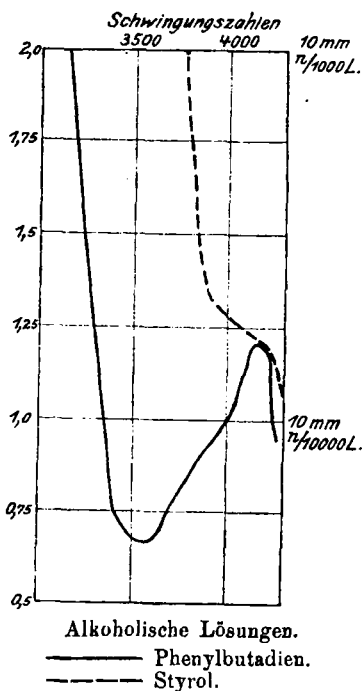
Phenylbutadien-Präparate nicht immer gleich und einheitlich gewesen zu sein scheinen.

Die Brechungsindices des Phenyl-butadiens sind sowohl von Klages als auch von Auwers und Eisenlohr bestimmt worden. Wir fanden für unser frisch destilliertes Präparat die Werte:

$$n_{\alpha} = 1.59317, n_{\beta} = 1.62952, n_{\gamma} = 1.65044 \text{ bei } 20^{\circ}.$$

$$n_{\beta} - n_{\alpha} = 0.03635, n_{\gamma} - n_{\alpha} = 0.05727.$$

Zur Ausführung der Versuche wurde das Phenyl-butadien direkt nach der Destillation in zwei Glasröhren von $\frac{3}{4}$ cm Durchmesser eingeschmolzen, nachdem die darin befindliche Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war. Diese letztere Maßnahme war geboten, um Photo-Oxydationen, die nach unseren Erfahrungen besonders leicht bei Butadien-Verbindungen auftreten, zu vermeiden. Der Verwendung von Glasgefäßen stand nichts im Wege, da das Phenylbutadien noch einen Teil der die Glaswände passierenden ultravioletten Strahlen absorbiert. Es absorbiert viel stärker als beispielsweise das Styrol, wie aus den nebenstehenden Absorptionskurven (Fig. 1) der alkoholischen Lösungen beider Kohlenwasserstoffe zu ersehen ist¹⁾. Die eine der beiden Glasröhren wurde monatelang auf einem nach Süden gelegenen Platze dem Tageslicht exponiert und die andere unter Lichtabschluß daneben gestellt. Die Temperatur war also für beide Versuche nahezu gleich.



	$n_{\alpha}^{20^{\circ}}$	$n_{\beta}^{20^{\circ}}$	$n_{\gamma}^{20^{\circ}}$	$n_{\beta} - n_{\alpha}$	$n_{\gamma} - n_{\alpha}$
Dunkelversuch { Nach $1\frac{1}{2}$ }	1.59321	1.62899	1.64990	0.03578	0.05719
Lichtversuch { Monaten }	1.59335	1.62703	1.64671	0.03368	0.05336
Dunkelversuch { Nach $2\frac{1}{2}$ }	1.59330	1.62845	1.64981	0.03515	0.05710
Lichtversuch { Monaten }	1.59472	1.62380	1.64410	0.02908	0.04938

¹⁾ Auf diese großen Differenzen soll in einer späteren Abhandlung näher eingegangen werden.

Ein Vergleich dieser Werte mit denen des frisch destillierten Präparates zeigt, daß das Phenyl-butadien sich, im Einklang mit früheren Beobachtungen, spontan, auch bei absoluter Dunkelheit, polymerisiert, daß aber dieser Vorgang durch das Licht wesentlich beschleunigt wird. Die Brechung für die einzelnen Spektrallinien ändert sich nicht bedeutend, wohl aber die Dispersion, die sehr stark sinkt: eine Erscheinung, die auch bei anderen Polymerisationsvorgängen beobachtet worden ist, und die auf Absättigung von Doppelbindungen zurückzuführen ist.

Nach siebenmonatlicher Belichtung wurden die Werte

$$n_{\alpha} = 1.59563, n_D = 1.60147, n_{\beta} 1.62238, n_{\gamma} = 1.64065$$

bei 20° gefunden. Liebermann und Riiber fanden für das Bisphenylbutadien $n_D^{20} = 1.6016$. Unser Wert für n_D stimmt also gut damit überein und berechtigt zu der Annahme, daß in dem sieben Monate lang belichteten Produkte fast ein 100-prozentiger dimerer Kohlenstoff vorgelegen hat. Machen wir nun die Annahme, daß die Brechungsindices sich proportional mit dem Gehalte an Dimerem ändern, so würden nach 2½ Monaten in dem nicht belichteten Präparate 12—13 %, in dem belichteten Präparate 75—76 % Bisphenylbutadien enthalten gewesen sein. Diese Zahlen genügen, um die außerordentlich starke photochemische Beschleunigung des Polymerisationsprozesses zu dokumentieren.

Der dimere Kohlenwasserstoff ist geruchlos, der monomere ein stark riechendes Öl. Ähnliche Unterschiede zeigen viele andere Monomere und Polymere, z. B. Styrol und das reine Metastyrol¹⁾, ein Hinweis auf die Beziehungen zwischen physiologischer Wirkung und Sättigungszustand organischer Verbindungen.

465. F. Kehrmann und Zd. Matusinsky: Über ein Analogon des Aposafranons in der Acridin-Reihe. Über Acridin-Derivate²⁾. II.

(Eingegangen am 19. November 1912.)

Wir haben das bisher wenig untersuchte 3-Oxy-9-phenyl-acridin³⁾ (Formel I) etwas eingehender studiert und zur Darstellung eines ersten Vertreters der bisher unbekanntem Klasse der aposafranontigen Anhydride der Acridin-Reihe benutzt.

¹⁾ Stobbe und Posnjak, A. **371**, 265 [1910].

²⁾ I. Mitteilung B. **41**, 4133 [1908].

³⁾ Besthorn und Curtmann, B. **24**, 2039 [1891].