

Über das in der Einleitung erwähnte Verhältnis der Wirkung des Bisimins und des Coniins möge als zahlenmäßiges Beispiel angeführt werden, daß 0.005 g Bisimin vollständige Lähmung bei einem 40 g schweren Frosch in 3, bei einem zweiten Tier in 4 Min. herbeiführten, während ein 42 g schwerer Frosch von derselben Menge Coniin noch nach 10 Min. Reflexe darbot und erst nach ca. 39 Min. völlig gelähmt wurde. Piperidin war selbst zu 0.01 g subcutan wirkungslos.

## 88. Hans Stobbe und Käthe Toepfer: Polymerisation und Depolymerisation durch Licht verschiedener Wellenlänge,

### I.: Über *p*-Vinyl-anisol und seine Polymeren.

(Eingegangen am 19. Januar 1924.)

Nach Perkin<sup>1)</sup>, Klages<sup>2)</sup>, Tiffenau<sup>3)</sup> und Leger<sup>4)</sup> verwandelt sich das *p*-Vinyl-anisol,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ , (*p*-Methoxy-styrol), durch Erwärmen oder durch Belichtung in eine glasige, durchsichtige Masse, die als Polymeres angesprochen wird. Da Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen nicht vorliegen, und da auch sonst nur spärliche Angaben über dieses Produkt gemacht worden sind, haben wir seine Eigenschaften und vornehmlich seine Beziehungen zu dem monomeren Äther, im Anschluß an die Arbeiten über das Styrol und das Metastyrol<sup>5)</sup> näher charakterisiert.

Das monomere *p*-Vinyl-anisol wurde aus Anisaldehyd und Methyl-magnesiumjodid nach Klages<sup>6)</sup>, oder besser nach dem etwas abgeänderten Verfahren von Mannich und Jakobsohn<sup>7)</sup> bereitet. Wir erhielten hierbei Präparate, die nach mehrmaliger Destillation im luftverdünnten Raum zwar immer den gleichen Sdp.<sub>15</sub> 90—92° hatten, aber doch recht bedeutende Abweichungen des Brechungsexponenten aufwiesen, z. B. für die rote Linie des Wasserstoff-Spektrums  $n_D^{20} = 1.55172, 1.55252, 1.55325, 1.55384$  oder  $1.55408$ . Es liegen hier, ebenso wie bei anderen Styrol-Präparaten, kleine nur durch die refraktometrische Methode erkennbaren Unterschiede vor, die auf Beimengungen wechselnder Mengen des polymeren Äthers zurückzuführen sein dürften.

Das polymere *p*-Vinyl-anisol erhält man in einheitlicher Form, wenn die durch Erwärmung oder Belichtung des Monomeren hergestellten glasigen Massen in Benzol gelöst und die dadurch entstehende klare Flüssig-

1) Soc. 32, 668 [1877]. 2) B. 36, 3587 [1903]. 3) A. ch. [8] 10, 349 [1907].

4) C. r. 144, 488 [1907]. 5) A. 371, 259 [1910], 409, 1 [1915].

6) loc. cit. Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes destillierte zunächst das Carbinol  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , Sdp.<sub>13</sub> 110°, über. Im Kolben hinterblieb ein beträchtlicher Rückstand, der bei weiterer Destillation unter 15 mm Druck in vier Fraktionen zerlegt werden konnte: 1. *p*-Vinyl-anisol, 2. etwas Carbinol, 3. ein zwischen 130—135° siedendes Öl, 4. dunkle, zähflüssige Massen zum Hauptteile aus polymerem Vinyl-anisol bestehend. Das Öl der dritten Fraktion ist das *p*-Methoxy-acetophenon, das durch Autoxydation des Carbinols entstanden ist.

0.1824, 0.1402 g Sbst.: 0.4821, 0.3688 g  $\text{CO}_2$ , 0.1161, 0.0929 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.307, 0.484 g Sbst. erniedrigen in 17.64 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.599°, 0.913°.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 71.96, H 6.72, M.-G. 150. Gef. C 72.08, 71.74, H 7.12, 7.41, M.-G. 146, 151.

Das Keton ist ein störendes Nebenprodukt der Synthese, beeinträchtigt die Ausbeute an *p*-Vinyl-anisol recht beträchtlich. Sein Semicarbazon schmilzt bei 188°.

7) B. 43, 195 [1910].

keit mit Alkohol versetzt wird. Hierbei bildet sich eine weiße, schleimige Masse, die an der Luft zwar erhärtet, aber noch nicht pulverisiert werden kann. Wird sie nochmals in Benzol gelöst und unter andauerndem Rühren in einen großen Überschuß sehr stark gekühlten Alkohols eingetropft; so entsteht eine nicht mehr schleimige, sondern flockenartige Fällung. Bei öfterer Wiederholung des Verfahrens gewinnt man schließlich feine, weiße, sehr leichte, amorphe Blättchen des polymeren Vinyl-anisols. Es ist verhältnismäßig leicht löslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, aus diesen Lösungen wieder fällbar durch Alkohol oder Äther.

0.1068, 0.1567 g Sbst.: 0.3095, 0.4532 g CO<sub>2</sub>, 0.0700, 0.1071 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 80.55, H 7.53. Gef. C 79.04, 78.88; H 7.34, 7.64.

Auch bei anderen weiter unten angeführten Analysen wurden ebenso wie hier zu niedrige C-Werte gefunden. Dies liegt daran, daß die letzten Anteile der zersetzten Substanz selbst bei starkem Glühen im Rohre nicht vollständig verbrennen, sondern erst beim Erhitzen des Platinschiffchens über freier Flamme verschwinden.

Die Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichts schlugen fehl, weil bei der ebullioskopischen Methode nur sehr geringe Siedepunkterhöhungen beobachtet wurden und weil die mit der kryoskopischen Methode erzielten, sehr abweichenden Werte (M.-G. 1950, 3324, 4191, 5650) keine bindenden Schlüsse ziehen ließen. Hiernach handelt es sich bei dem Polymeren um einen Körper von sehr hohem Molekulargewicht.

Die Depolymerisation beginnt schon bei 125°. Erreicht die bei weiterem Erhitzen weicher werdende Masse die Temperatur von 300°, so geht das monomere Vinyl-anisol über, das bei erneuter Destillation im Vakuum den oben angegebenen Siedepunkt hat.

In monomerem Vinyl-anisol ist das reine Polymere in jedem Verhältnis löslich. Solche Lösungen sind umso zähflüssiger, je größer die Konzentration des Polymeren ist. Versetzt man umgekehrt das reine Polymere mit einer geringen Menge des Monomeren, so wird dieses absorbiert. Die weißen Blättchen verwandeln sich hierbei in eine durchsichtige Masse, die genau die gleiche Beschaffenheit zeigt, wie die durch Erwärmung oder Belichtung des Monomeren entstehenden Produkte. Die von den früheren Forschern beschriebenen glasartigen Massen sind also nichts anderes, als feste Lösungen von monomerem in polymerem *p*-Vinyl-anisol.

Das reine Polymere ist im Gegensatz zu dem reinen Monomeren und zu den glasartigen Präparaten indifferent gegen Brom und Permanganat. Es ist also gesättigt und auch in seinem sonstigen Verhalten sehr ähnlich dem zuerst von Stobbe und Posnjak<sup>8)</sup> rein dargestellten Metastyrol.

### Dunkelpolymerisationen.

Die Untersuchungsmethode: Da der Brechungsexponent des monomeren Vinyl-anisols bereits durch geringe Mengen des Polymeren eine gut meßbare Zunahme erfährt, bedienten wir uns zur Bestimmung des Polymerisationsverlaufes eines Pulfrichschen Totalrefraktometers mit der von F. Reuß<sup>9)</sup> eingehend beschriebenen Nebenapparatur. Sämtliche Messungen wurden bei 20° ausgeführt. Für Vergleichs- und Parallelversuche kamen immer nur Präparate von anfänglich gleichen Exponenten zur Verwendung.

a) Bei 100°: Je 1 ccm frisch destilliertes *p*-Vinyl-anisol, in Glasröhrchen eingeschmolzen, im Viktor-Meyerschen Ofen verschieden lange erhitzt.

<sup>8)</sup> A. 371, 265 [1909].

<sup>9)</sup> Dissertat., Leipzig 1911, S. 53.

Nach  $6\frac{1}{2}$  Stdn. ist der Inhalt der Röhren so zähflüssig geworden, daß er refraktometrisch nicht weiter untersucht werden konnte.

Man erkennt aus den obigen Werten und aus der nebenstehenden Kurve<sup>10)</sup> (Fig. 1), daß der Exponent in der ersten Erhitzungsstunde weit langsamer steigt als später. Die Polymerisationsreaktion bedarf erst eines Vorbereitungsstadiums. Sie ist, ebenso wie die des Styrols, in die Gruppe der autokatalytischen Reaktionen einzureihen. Auch sonst sind die Geschwindigkeiten dieser Vorgänge beim *p*-Vinyl-anisol und beim Styrol<sup>11)</sup> nahezu gleich. Beläßt man die während einer oder vier Stdn. auf  $100^\circ$  erhitzten Präparate bis zu 14 Tagen im Dunkeln bei Zimmertemperatur, so tritt keine Erhöhung des Exponenten ein. Eine thermische Nachwirkung, wie sie beim Styrol beobachtet wurde, findet demnach beim *p*-Vinyl-anisol nicht statt.

Stunden	$n_D^{20}$	Stunden	$n_D^{20}$
—	1.55384	$2\frac{1}{2}$	1.55640
$\frac{1}{4}$	1.55384	3	1.55727
$\frac{1}{2}$	1.55384	4	1.55924
$\frac{3}{4}$	1.55391	5	1.56069
1	1.55398	$5\frac{1}{2}$	1.56115
$1\frac{1}{4}$	1.55429	6	1.56195
2	1.55521	$6\frac{1}{2}$	1.56260

b) Bei niedrigeren Temperaturen: Nach 240-stdg. Verweilen im dunklen Thermostat bei  $40^\circ$  oder nach halbjähriger Aufbewahrung im dunklen Schranke zeigt das Vinyl-anisol keine Änderung des Brechungsexponenten. Auf Zusatz von Alkohol bildeten solche Versuchsobjekte klare Flüssigkeiten ohne jed-

Tage	$n_D^{20}$
0	1.55325
1	1.55325
2	1.55560
3	1.56059
4	1.56488

wede Trübung. Hiernach tritt also in absehbarer Zeit keine wahrnehmbare spontane Dunkelpolymerisation ein. Das *p*-Vinyl-anisol ist bis zu Temperaturen von  $40^\circ$  im Dunkeln lange Zeit unverändert haltbar, im Gegensatz zu dem Styrol, dessen Brechungsexponent nach einem früheren Versuche<sup>12)</sup> bei  $40^\circ$  in 147 Stdn. von 1.53502 auf 1.53518, in 316 Stdn. auf 1.53674 gestiegen war.

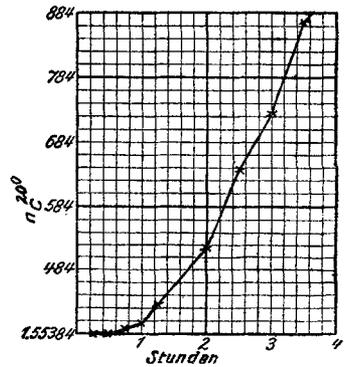


Fig. 1.

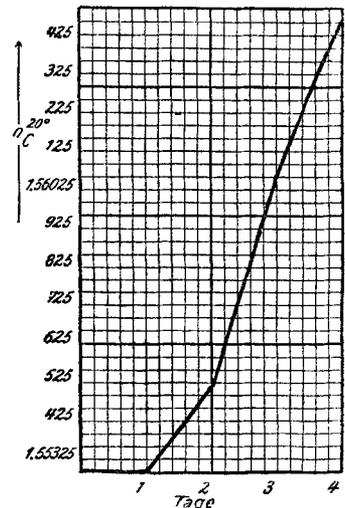


Fig. 2.

<sup>10)</sup> Der Raumerparnis wegen sind nicht alle Werte in die Kurve aufgenommen.

<sup>11)</sup> vergl. die Kurven bei A. Lippold, Dissertat., Leipzig 1913, S. 16.

<sup>12)</sup> Reuß, Dissertat., Leipzig 1911, S. 15.

## Polymerisation und Depolymerisation durch Licht verschiedener Wellenlänge.

A. Im Sonnenlicht: Frisch destilliertes Vinyl-anisol in einem Glasröhrchen mit direktem Sonnenlicht bestrahlt und in Abständen von je einem Tage auf den Brechungsexponenten untersucht (untere Tabelle S. 486).

Nach 5 Tagen war der Inhalt des Röhrchens zähflüssig, nach zwei weiteren Tagen glashart geworden. Aus den Exponenten und der hiernach gezeichneten Kurve (Fig. 2) erkennt man, daß die Polymerisation durch 4-tägige Sonnenbestrahlung fast genau so verläuft wie bei 4-stdg. Erhitzen auf 100°, anfangs langsamer als in den späteren Stadien. In beiden Fällen, ebenso wie beim Styrol, eine Induktionsperiode, eine Reaktion autokatalytischen Charakters.

Um zu prüfen, ob durch bereits vorhandenes Polymeres eine Reaktionsbeschleunigung einträte, wurde frisch destilliertes Vinyl-anisol von  $n_D^{20} = 1.55325$ , nach Zusatz von etwas Polymerem, dem Sonnenlichte unter gleichen Bedingungen wie oben ausgesetzt. Der Exponent war durch die Zugabe des Polymeren auf 1.55628 gestiegen.

Belichtungszeit	$n_D^{20}$
0 Tage	1.55628
1 Tage	1.56424
2 Tage	1.57082

Nach 2 Tagen war das Präparat so zähflüssig geworden, daß es nur sehr schwer in das Refraktometer umgegossen werden konnte. Diese Werte lehren, daß der Exponent nach einem Belichtungstage bereits eine stärkere Zunahme aufweist als beim reinen monomeren Vinyl-anisol nach drei Belichtungstagen. Entweder wirkt das Polymere selbst oder eine, etwa durch den Luft-Sauerstoff erzeugte Beimengung als Autokatalysator. Neuerdings begonnene Versuche sollen hierüber Aufschluß geben.

B. Im Lichte der Quarz-Quecksilberlampe: Frisch destilliertes Vinyl-anisol wurde in 14 cm Entfernung von der Lampe, in einem Quarzrohr bestrahlt, das hinter einem Quarzfenster eines auf 30° erwärmten Thermostaten postiert war. Ein elektromagnetischer Rührer hielt die Substanz während der Belichtung in dauernder Bewegung.

Dunkelpausen in Stunden	Belichtungs- stunden	Belichtungszeit im ganzen	$n_D^{20}$
—	—	—	1.55406
—	10	10	1.55406
19 1/2	—	—	1.55414
—	7	17	1.55422
16 1/4	—	—	1.55429
—	7 1/2	24 1/2	1.55429
17	—	—	1.55495
—	7	31 1/2	1.55495
17	—	—	1.55495
—	7	38 1/2	1.55495
54	—	—	1.55567
—	6	44 1/2	1.55567
16 1/2	—	—	1.55567
—	6 1/2	51	1.55567
17 1/2	—	—	1.55567
—	7 1/2	58 1/2	1.55567

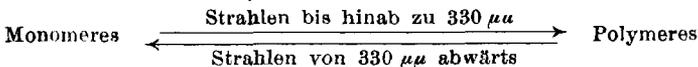
Die vorstehende Tabelle enthält in der zweiten Spalte die Belichtungszeiten, in der ersten Spalte die Dunkelpausen zwischen zwei auf einanderfolgenden Belichtungsperioden.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind sehr auffällig. Während im Sonnenlicht hinter Glaswänden, also in dem begrenzten längerwelligen Strahlenbezirk bis hinab zu  $\lambda \approx 330 \mu\mu$  eine stetige Steigerung des Exponenten zu beobachten ist, bleibt das Vinyl-anisol im Bereich aller die Quarzwände passierenden Strahlen bis hinab zu  $\lambda = 180 \mu\mu$  unverändert; eine Erhöhung des Exponenten tritt hier nur in den Dunkelpausen ein als Folge einer weiter unten bewiesenen photochemischen Nachwirkung.

Dieser von der Wellenlänge des Lichtes abhängige chemische Vorgang erinnert lebhaft an das Verhalten phototroper Stoffe in verschiedenen Strahlenbereichen. So wird beispielweise das  $\alpha$ -o-Nitro-phenyl- $\delta$ ,  $\delta$ -diphenyl-fulgid<sup>13)</sup> in seiner für die Dunkelheit farbkonstanten roten Form A durch das Sonnenlicht kaum verändert, hingegen durch die ein Blaufilter passierenden kurzwelligen Strahlen sehr leicht zu einer schwarzbraunen Form B erregt. Umgekehrt wird die schwarzbraune Form B durch das Sonnenlicht (ebenso wie durch die langwelligen roten und gelben Strahlen allein) zur roten Form A aufgeheilt. Hieraus ergibt sich, daß das Sonnenlicht deshalb ohne Wirkung auf das rote Fulgid ist, weil es die die A-Form erregenden kurzwelligen Strahlen und die die B-Form aufhellenden langwelligen Strahlen in einem Verhältnis enthält, in dem sich ihre beiderseitigen entgegengesetzten Wirkungen gerade kompensieren.

Überträgt man diese Darlegungen auf unseren Fall und setzt für die rote Form A des Fulgids das monomere Vinyl-anisol und für die schwarzbraune Form B den polymeren Äther ein, so sind auch hier zwei durch verschiedene Strahlengattungen verschieden beeinflusste Reaktionen der Polymerisation und der Depolymerisation anzunehmen. Wenn nun im Sonnenlichte eine Veränderung des Vinyl-anisols erfolgt, so überwiegen hier die polymerisierend wirkenden Strahlen gegenüber den depolymerisierend wirkenden. Und wenn im Licht der Quarz-Quecksilberlampe keine Änderung des Vinyl-anisols eintritt, so ist die Gesamtheit aller Strahlen dieses Lichtes speziell für diesen Stoff in einer Mischung vorhanden, in der ein vollkommener Ausgleich ihrer entgegengesetzten Wirkungen stattgefunden hat.

Ebenso wie bei der Phototropie stellt sich also bei der Polymerisations-Depolymerisations-Reaktion für jedes Strahlengemisch ein Gleichgewicht ein, das für das monomere und polymere Vinyl-anisol durch das Schema



veranschaulicht werden kann. Bei der Belichtung mit der Quarz-Quecksilberlampe ist das Gleichgewicht sehr zugunsten des Monomeren, bei der Sonnenbelichtung sehr zugunsten des Polymeren verschoben.

Wir haben die Gültigkeit dieses Satzes auch dadurch bewiesen, daß eine benzolische Lösung des reinen Polymeren nach 40-stdg. Bestrahlung mit der Quarz-Quecksilberlampe monomeres Vinyl-anisol (nachweisbar durch

<sup>13)</sup> Stobbe, Ber. d. Math.-Phys. Klasse der Sächs. Akad. der Wissenschaften 74, 170 [1922].

Entfärbung von Permanganat) enthielt, und daß umgekehrt aus einer benzolischen Lösung des reinen Monomeren, nach gleich langer Bestrahlung mit der Lampe, durch Alkohol polymeres Vinyl-anisol gefällt wurde.

Die Verhältnisse liegen hier auch ähnlich wie bei dem Phenyl-acetaldehyd und seinem zähflüssigen Polymeren<sup>14)</sup>:  $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}}$  ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ )<sub>n</sub>, oder wie bei den benzolischen Lösungen von Styrol und Metastyrol<sup>15)</sup>. Erst neuerdings hat der Erstgenannte von uns gemeinsam mit Frl. Dr. Lehfeldt<sup>16)</sup> ermittelt, daß auch das feste, weiße Metastyrol nach 240-stdg. Bestrahlung mit U-V-Licht in eine gelbliche, glasige Masse, die bekannte feste Lösung aus monomerem und polymerem Styrol verwandelt wird. Auch das Bis-Stilben enthält nach 250-stdg. Bestrahlung mit U-V-Licht Anteile an monomerem Stilben.

Photochemische Nachwirkung: Oben wurde darauf hingewiesen, daß ein mit der Quarz-Quecksilberlampe belichtetes Vinyl-anisol nicht während, sondern erst nach vorausgegangener Belichtung (in den Dunkel-pausen) eine Erhöhung des Brechungsexponenten erföhre. Um dieses sehr sonderbare Phänomen zu deuten, wurden zwei Anteile eines frisch destil-

Erster Anteil.	
Zeitpunkt der Messung nach der Belichtung	$n_{\text{C}}$
sofort nach der Belichtung . . . . .	1.55567
nach 1 Tag . . . . .	1.55567
" 2 Tagen . . . . .	1.55567
" 3 " . . . . .	1.55581
" 5 " . . . . .	1.55581
" 9 " . . . . .	1.55581
" 89 " . . . . .	1.55628

lierten Vinyl-anisols, der eine mit der Lampe vorbelichtet, der andere ohne vorherige Belichtung, ein Vierteljahr bei 30° im Dunkeln aufbewahrt und zu gleichen Zeiten refraktometrisch untersucht.

Der zweite Anteil, das nicht vorbelichtete Präparat, zeigte in der gleichen Zeit keine Erhöhung des Exponenten. Während also

dieser Anteil unverändert geblieben ist, hat die Vorbelichtung den ersten Anteil zur Polymerisation prädisponiert. Hier liegt unzweifelhaft eine ihrem Wesen nach noch ungeklärte photochemische Nachwirkung vor, wie sie schon früher bei dem Styrol<sup>17)</sup> beobachtet worden ist.

#### Polymerisationen durch Katalysatoren.

Mit Jod: Gibt man zu einigen Kubikzentimetern *p*-Vinyl-anisol nach und nach einige Körnchen Jod, so umgibt sich ein jedes sofort mit einer festen Schicht des polymeren Äthers. Fügt man noch mehr Jod hinzu, so verwandelt sich die Flüssigkeit in eine glasartige Masse, in der die Jodkörnchen ungelöst eingebettet liegen. Der Vorgang ist mit einer deutlichen Wärmeentwicklung verbunden. Aus der benzolischen Lösung der glasigen Masse fällt Alkohol das gleiche Polymere, das auch durch Licht oder Wärme entsteht. Es ist unmöglich, die Reaktion messend zu verfolgen, da die Flüssigkeit nicht in allen Teilen gleichmäßig zäher wird, sondern jedes Jodkörnchen gleichsam ein Polymerisationszentrum bildet, von dem aus sich die Reaktion fortpflanzt.

Mit Säuren: 1. 50-proz. Schwefelsäure wirkt bei Zimmertemperatur auf das Vinyl-anisol nicht ein. Beim Kochen gleicher Teile Säure und

<sup>14)</sup> Stobbe und Lippold, J. pr. [2] 90, 289 [1914].

<sup>15)</sup> Stobbe, B. 47, 2701 [1914]. <sup>16)</sup> Dissertat., Leipzig 1923.

<sup>17)</sup> Stobbe und Posnjak, A. 371, 286 [1909].

Vinyl-anisol unter Rückfluß entsteht eine rötliche, feste Masse, die bis zum Verschwinden der Säure-Reaktion ausgewaschen wird. Das Reaktionsprodukt ist identisch mit dem oben beschriebenen Polymeren. Unseres Erachtens dürfte seine Bildung eher auf die Wirkung der höheren Temperatur als auf die der verdünnten Säure zurückzuführen sein. 2. Ein Gemisch aus gleichen Teilen Eisessig und konz. Schwefelsäure wirkt auf Vinyl-anisol sofort ein. Die Masse erwärmt sich stark unter Bildung eines roten, gelatinösen Produktes, das beim Eingießen in Wasser farblos und bröcklig wird. Der größte Teil dieses Produktes ist in Äther löslich; Alkohol fällt aus dieser Lösung leichte, weiße, amorphe Blättchen. Der in Äther unlösliche kleinere Teil des Reaktionsproduktes löst sich in Benzol. Aus der benzolischen Lösung werden durch Alkohol weiße, amorphe Blättchen gefällt, die mit dem durch Licht und Wärme entstandenen Polymeren identisch sind. 3. In 50 g gekühlte konz. Schwefelsäure wurden innerhalb 1 Stde. 10 g Vinyl-anisol unter fortwährendem Rühren eingetropt. Die hierbei entstandene rote, gelatinöse Masse verwandelte sich nach Entfernung der Säure mittels Eis, und nach dem Auskochen mit Natronlauge und Wasser in ein bröckliges, gut filtrierbares Produkt, das sich durch aufeinanderfolgendes Extrahieren mit Äther und Benzol in drei Anteile, einen ätherlöslichen, einen benzol-löslichen und einen in beiden Flüssigkeiten unlöslichen Anteil zerlegen ließ.

Das äther-lösliche Polymere: 0.1421, 0.2184 g Sbst.: 0.4147, 0.6387 g CO<sub>2</sub>, 0.0951, 0.1485 g H<sub>2</sub>O. — 0.139, 0.235 g Sbst. erniedrigen in 17.64 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.022°, 0.034°.

(C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>14</sub>. Ber. C 80.55, H 7.53, M.-G. 1876. Gef. C 79.78, 79.76, H 7.48, 7.60, M.-G. 1731, 1964.

Dieses Polymere hat ein Molekulargewicht, das ungefähr dem 14-fachen des Monomeren entspricht. Es ist beständig gegen Brom und Permanganat, wird flüssig bei 125—140° und depolymerisiert sich bei ungefähr 300°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine Dunkelrotfärbung. Die gleichen Merkmale zeigt das mit Eisessig-Schwefelsäure entstehende äther-lösliche Polymere, so daß man beide für identisch halten kann.

Das benzol-lösliche Polymere: 0.1669, 0.1859 g Sbst.: 0.4845, 0.5416 g CO<sub>2</sub>, 0.1089, 0.1242 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 80.55, H 7.53. Gef. C 79.17, 79.46, H 7.30, 7.48.

Versuche, das Molekulargewicht zu bestimmen, waren erfolglos, weil die benzolischen Lösungen dieses Produktes weder eine Erhöhung des Siedepunktes noch eine Erniedrigung des Gefrierpunktes zeigten. Es hat also jedenfalls ein höheres Molekulargewicht als das äther-lösliche Polymere. Verhält sich gegen Brom und Permanganat, sowie beim Erhitzen wie dieses, hat somit alle Eigenschaften des durch Licht und Wärme entstandenen Polymeren.

Das in Äther und Benzol unlösliche Polymere hat ebenfalls den Charakter einer gesättigten Verbindung. Es wird bei 150° dunkel ohne zu schmelzen, erleidet bei höheren Temperaturen tiefergehende Zersetzungen, unter denen jedoch eine Depolymerisation zu Vinyl-anisol nicht beobachtet wurde.

Die Bildung der drei Polymeren ist also abhängig von der Temperatur der konz. Schwefelsäure. So entstehen bei sehr starker Kühlung vornehmlich die löslichen Polymeren, bei geringerer Kühlung fast ausschließlich das unlösliche Polymere. Da nun nicht gekühlte Schwefelsäure nicht nur das

Monomere, sondern auch die löslichen Polymeren in das unlösliche verwandelt, darf gefolgert werden, daß beim *p*-Vinyl-anisol eine stufenweise Polymerisation stattfindet. Das äther-lösliche hat das kleinste Molekulargewicht. Dann folgt das benzol-lösliche (durch Licht, Wärme oder gekühlte Schwefelsäure entstanden), bis dann schließlich in dem unlöslichen der höchste Grad der Polymerisation erreicht ist. Ähnliche Stufen der Polymerisation finden sich auch bei dem Styrol.

### 89. H. Kerstein und R. Hoffmann: Gewinnung von freiem Rhodan aus Alkalirhodaniden durch Elektrolyse.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 21. Januar 1924.)

Erst in neuester Zeit ist Söderbäck die Darstellung des freien Radikals der Rhodanwasserstoffsäure, des Rhodans — SCN — gelungen. Die zahlreichen, bis auf Liebig zurückführenden Versuche, bei denen die verschiedensten Oxydationsmittel, wie Chlor, Salpetersäure, Persulfat u. a. zur Verdrängung der Rhodangruppe aus in Lösung bzw. in fester Form befindlichen Rhodaniden von Alkali- oder Schwermetallen verwendet wurden, ergaben nie einwandfreie Resultate. Als Hauptreaktionsprodukt entstand ein mehr oder weniger tiefgelb bis rotgelb gefärbter, amorpher Körper, sogen. »Pseudorhodan«, dessen Zusammensetzung erheblich schwankte.

In seinen »Studien über das freie Rhodan« gibt Söderbäck<sup>1)</sup> eine ausführliche Beschreibung desselben. Es gelang aus Silberrhodanid mittels Broms in Schwefelkohlenstoff Rhodan in Freiheit zu setzen, welches in einer Kältemischung aus Äther und fester Kohlensäure in farblosen, rhombischen Krystallen ausfror. Diese waren selbst bei tiefer Temperatur wenig haltbar, oberhalb ihres Schmelzpunktes (ca. — 3°) färbten sie sich rasch dunkelgelb und polymerisierten sich unter Fulmination zu den von früher her bekannten gelbroten Körpern.

Es seien hier einige besonders charakteristische Reaktionen des freien Rhodans angegeben:

1. Bildung von freiem Jod aus wäßrigen Jodid-Lösungen, 2. Bildung von schwarzem Cuprirhodanid aus weißem Cuprorhodanid, 3. Zersetzung mit Wasser unter Bildung von Schwefelsäure (1), Rhodanwasserstoffsäure und Blausäure, 4. Bildung von Eisen(3)-rhodanid aus dem Metall, 5. Rotfärbung der Haut, die später gelb wird.

Ein prinzipiell verschiedenes Verfahren zur Darstellung des freien Rhodans ist gegeben in der Elektrolyse von Rhodaniden, jedoch finden sich in der Literatur über die anodischen Vorgänge nur einige wenige Angaben, die alle übereinstimmend eine Zersetzung des abgeschiedenen Rhodan-Ions und das Auftreten gelber Flocken hervorheben<sup>2)</sup>.

#### Vorversuche.

Es entstand nun die Frage, ob vielleicht doch, unter Berücksichtigung der spezifischen Eigenschaften des freien Rhodans, eine elektrolytische Darstellung desselben möglich wäre. Die Elektrolyse in wäßriger Lösung schien von vornherein ausgeschlossen in Anbetracht der von Söderbäck festgestellten großen Wasserempfindlichkeit des freien Rhodans. Es kamen somit nur wasserfreie Lösungsmittel in Frage. Außerdem war der Wärmeempfindlichkeit des Radikals Rechnung zu tragen.

<sup>1)</sup> A. 419, 270 [1919], mit ausführlichen Literaturangaben.

<sup>2)</sup> Schlagden-Hauffen, J. Pharm. [3] 44, 100. — Bunge, B. 3, 295 [1870]. — Lidow, Bl. [3] 17, 252 [1884]. — Levi und Voghera, G. 35, 277 [1905].