

490. Theodor Wagner-Jauregg: Über addierende Hetero-polymerisation.

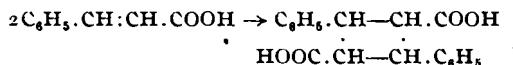
[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich u. aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 31. Oktober 1930.)

Einleitung.

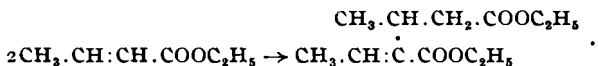
Zur Erforschung der hochpolymeren organischen Naturstoffe sind in den letzten Jahren, vor allem von H. Staudinger und seinen Schülern¹⁾, Modelle herangezogen worden, die durch Polymerisation aus niedrig-molekularen Verbindungen entstehen. Diese Polymerisate wurden ausschließlich durch Addition mehrerer gleichartiger Moleküle gewonnen. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß sich auch zwei ungleichartige, niedrig-molekulare, je eine C-C-Doppelbindung enthaltende Bausteine durch polymerisierende Addition zu einem großen Molekül vereinigen können. Für diese Art von Additions-Reaktionen wird der Name addierende Hetero-polymerisation, im Gegensatz zur addierenden Homo-polymerisation vorgeschlagen. Die Additions-Hetero-polymerisate stellen ein Analogon zu den durch kondensierende Polymerisation aus zwei oder mehr Bausteinen entstandenen Produkten dar, die vielfach als Kunstmassen, Kunstharze usw. Verwendung gefunden haben. Nur sind jene durch reine Addition entstanden (ihre Elementar-zusammensetzung ist identisch mit der ihrer Bausteine), während diese aus den Bausteinen unter Austritt einfacher Verbindungen, wie Wasser, Ammoniak, Schwefelwasserstoff usw., sich gebildet haben.

Zur Nomenklatur der Polymerisations-Vorgänge wäre Folgendes zu bemerken: H. Staudinger²⁾ teilt diese ein in:

- a) echte Polymerisations-Prozesse, z. B.:



- b) unechte oder kondensierende Polymerisations Prozesse, z. B.:



Bei den echten Polymerisations-Prozessen tritt bei der Bindung der Einzelmoleküle keine Atom-Verschiebung ein, bei den unechten oder kondensierenden Polymerisations-Prozessen vereinigen sich die Moleküle unter Atom-Verschiebung, in der Regel unter Wasserstoff-Wanderung. Der Name kondensierende Polymerisation oder Kondensations-Polymerisation wird aber wohl besser für die tatsächlich unter Kondensation (unter Austritt von H₂O, NH₃ usw.)³⁾ verlaufenden Polymerisationen vorbehalten, wie dies auch beispielsweise bei W. H. Carothers⁴⁾, sowie bei K. H. Meyer und H. Mark⁵⁾ geschehen ist.

1) 45. Mitteil.: H. Staudinger u. W. Feisst, *Helv. chim. Acta* **13**, 832 [1930].

2) B. **58**, 1073 [1920]; A. **474**, 151 [1929]; siehe auch H. Meerwein in Houben-Weyl, *Methoden d. organ. Chem.*, 3. Aufl. [1925], II. Bd., S. 594.

3) Zum Begriff Kondensation siehe R. Kempf in Houben-Weyl, *loc. cit.*, II. Bd., S. 717.

4) *Journ. Amer. chem. Soc.* **51**, 2548 [1929].

5) Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, *Akadem. Verlags-Gesellsch., Leipzig* 1930, S. 72.

Es wäre daher vorzuziehen, Polymerisationen nach der Art des Crotonsäure-esters (siehe oben b) stets als unechte und nicht als kondensierende Polymerisation zu bezeichnen:

Homo- und Hetero-polymerisation:

Additions-Polymerisation

Kondensations-Polymerisation

(Addierende Polymerisation)

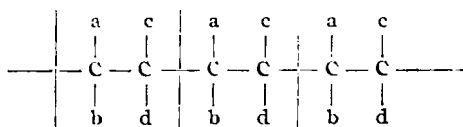
(Kondensierende Polymerisation)

a) echte Additions-Polymerisation

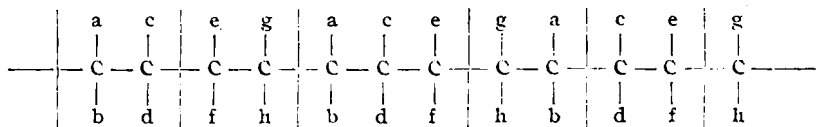
b) unechte Additions-Polymerisation

Die Kondensations-Polymeren entstehen aus ihren Bausteinen vielfach nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen und enthalten dann in regelmäßiger Wiederkehr bestimmte Baugruppen-Serien⁶⁾. Für die durch Addition erhaltenen Hetero-polymerisate war dies nicht vorauszusehen. Es wäre eher denkbar gewesen, daß sich in einem, aus Molekülen der stärker zur Polymerisation neigenden Gattung aufgebauten Gebilde, gleichsam als Störungsstellen, einige Moleküle der anderen Gattung eingesprengt vorfinden würden (Enklaven). Es hat sich jedoch gezeigt, daß es Fälle gibt, in denen sich zwei Molekül-Gattungen durch addierende Polymerisation nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen vereinigen. Dieses Verhältnis war in zwei daraufhin eingehender untersuchten Fällen unabhängig von den Darstellungs-Bedingungen sehr angenähert 1:1. Es scheint danach wahrscheinlich, daß manche der durch addierende Hetero-polymerisation entstandenen Stoffe in ihrem Molekül eine periodische Wiederkehr bestimmter Gruppierungen besitzen.

Vorliegende Arbeit behandelt die Darstellung von Additions-Hetero-polymerisaten, ohne Verwendung von Katalysatoren. Die Zuhilfenahme geeigneter Katalysatoren wird jedenfalls dieser Art der Synthese weitere Möglichkeiten eröffnen. Die Eigenschaften der erhaltenen Produkte lassen sie für praktische Verwendung technisch brauchbar erscheinen. Andererseits dürfte das Studium der addierenden Hetero-polymerisation geeignet sein, die Kenntnis der Polymerisations-Vorgänge zu erweitern. Infolge des reicher gegliederten Aufbaues der Hetero-polymerisate verlaufen ihre chemischen Umwandlungen vielleicht in mancher Beziehung aufschlußreicher als die der Homo-polymeren. Die durch Homo-polymerisation einer einfach ungesättigten Verbindung I entstandenen Ketten zerfallen vielfach bei der trocknen Destillation in ihre Bausteine:

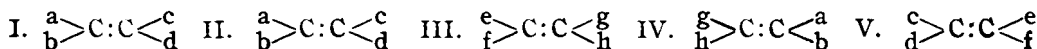


Bei den aus zwei verschiedenen Molekülarten II und III alternierend aufgebauten Kohlenstoffketten kann die Verkrackung prinzipiell auf zweierlei Arten verlaufen:



⁶⁾ Diese Bezeichnungsweise nach R. O. Herzog u. O. Kratky, *Naturwiss.* 18, 730 [1930].

und müßte einerseits zu den Aufbausteinen zurück, anderseits zu neuen Abbausteinen IV und V führen. Die Verwirklichung dieser Überlegungen an geeigneten Beispielen sollte brauchbare Anhaltspunkte bezüglich des Aufbaus derartiger Hetero-polymerisate liefern.



Spezieller Teil.

Als Beispiele für Additions-Hetero-polymerisationen wurden in dieser Arbeit Polymerisations-Reaktionen zwischen zwei Äthylen-Körpern untersucht. Der eine der beiden Äthylen-Körper war stets Maleinsäure-anhydrid. Dieses zeigt für sich allein keine Neigung zur Polymerisation, wohl aber ist seine ausgesprochene Additionsfähigkeit bekannt⁷⁾.

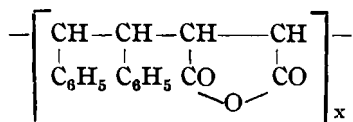
Beim Kochen von Maleinsäure-anhydrid mit Stilben in Xylol-Lösung fällt mit etwa 45–70% Ausbeute eine amorphe, weiße, unschmelzbare Substanz aus. Diese ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, in einigen, auch in geschmolzenem Campher, nach vorheriger Quellung kolloidal löslich. Die Bestimmung des Molekulargewichtes war wegen der geringen Löslichkeit nicht möglich, doch ist dieses zweifellos sehr hoch. Denn schon die Polymer-homologen, welche in sehr geringer Menge durch kochendes Xylol aus dem erhaltenen Produkt herausgelöst werden konnten, besitzen in geschmolzenem Campher eine mittlere Teilchengröße von etwa 4200, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von je 15 Molekülen Stilben und Maleinsäure-anhydrid. Bei der trocknen Destillation mit oder ohne Bariumhydroxyd tritt Zersetzung ein, unter Regenerierung von Stilben.

Ihrer Elementaranalyse nach ist die Substanz sehr angenähert aus gleich viel Molekülen Stilben und Maleinsäure-anhydrid aufgebaut. Diese stöchiometrische Zusammensetzung könnte auch eine Mischung von polymeren, ihrer Zusammensetzung nach zwischen den Extremen des reinen Kohlenwasserstoffes und des reinen Maleinsäure-anhydrides stehenden Molekülen besitzen. Gegen eine derartige Annahme spricht entschieden die Konstanz der Zusammensetzung bei Variation der Ansatz-Konzentration. Das Verhältnis der Bausteine im Polymerisat ist nämlich nicht etwa ein zufälliges, je nach dem Mischungs-Verhältnis der Komponenten des Reaktions-Ansatzes

⁷⁾ z. B.: die Addition aromatischer Kohlenwasserstoffe (Benzoyl-acrylsäure aus Benzol, Maleinsäure-anhydrid und AlCl_3 , von Pechmann, B. 15, 885, [1882]; Gabriel u. Colman, B. 32, 398 [1899]; Koźmewski u. Marchlewski, C. 1906, II 1190) und von Dien-Systemen (O. Diels u. K. Alder, A. 460, 98 [1927] und die späteren Arbeiten).

Die nunmehr festgestellte Fähigkeit des Maleinsäure-anhydrides zu Additions-Hetero-polymerisationen bildet offenbar, wenigstens teilweise, die Grundlage eines Verfahrens zur Darstellung gummi-artiger Massen aus Ricinusöl und Maleinsäure-anhydrid (I.-G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 479965, K 39b; C. 1929, II 1876). Da im Ricinusöl die Ricinolsäure als Glycerin-ester vorliegt und das Triricinolein 3 freie Hydroxylgruppen enthält, spielt bei dieser Reaktion zweifellos noch ein anderes Polymerisations-Prinzip mit, nämlich das der Kondensations-Polymerisation mehrwertiger Alkohole mit mehrbasischen Säuren, welches von W. H. Carothers und Mitarbeitern (Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2548, 2560 [1929], 52, 314, 711, 3292 [1930]) eingehend studiert wurde.

schwankendes. Es ist 1:1 im Reaktionsprodukt, wenn man von einem Gemisch von 2 Mol. Kohlenwasserstoff mit 1 Mol. Maleinsäure-anhydrid ausgeht und sinkt nur auf 0.95:1 (Stilben: Maleinsäure-anhydrid) bei einer Reaktionsmischung von 1 Mol. Kohlenwasserstoff mit 2 Mol. Maleinsäure-anhydrid. Es dürfte die Konstanz der stöchiometrischen Zusammensetzung der Polymerisate vielmehr durch den Bauplan bedingt sein. Offenbar entstehen diese Moleküle durch abwechselnde Aneinanderreihung von Kohlenwasserstoff an Maleinsäure-anhydrid unter Aufhebung der Doppelbindungen⁸⁾:



Tatsächlich entfärbt eine Lösung der Substanz in Acetylen-tetrachlorid Brom auch in der Siedehitze nicht und nimmt erst bei mehrstündigem Kochen ganz wenig davon auf.

Neben dem geschilderten schwerlöslichen Polymerisationsprodukt, das man beim Kochen von Maleinsäure-anhydrid mit Stilben in Xylol erhält, bilden sich nur ganz wenig leichter lösliche Polymerisationsprodukte (schätzungsweise 10% vom Gewicht des Haupt-polymerisates⁹⁾). Der Rest des Ausgangsmaterials bleibt unverändert. Der Polymerisations-Typus ist also ähnlich dem der Acrylsäure¹⁰⁾: es bilden sich nicht erst niedrigermolekulare Additionsprodukte, die dann allmählich wachsen, sondern an eine aktivierte Einzelmolekel lagern sich zahlreiche andere Molekeln an, und die polymere Molekel wächst so lange, bis sie unlöslich ausfällt.

Mit Hilfe dieses Reaktionsbildes ist auch die Tatsache, daß in kochendem Benzol oder Toluol die Polymerisation nicht gelingt, verständlich. Bei diesen Temperaturen scheinen die Molekeln die nötige aktivierende Energie noch nicht zu besitzen. Außerdem sind aber spezifische Lösungsmittel-Einflüsse vorhanden. Denn in dem um 6° höher als Xylol siedenden Acetylen-tetrachlorid ist die Ausbeute an Polymerisat weit schlechter als in Xylol, und noch geringer wird sie im Schmelzfluß, bei der Temperatur des siedenden Xylols.

Gerade umgekehrt entsteht aus Benzal-fluoren und Maleinsäure-anhydrid mit guter Ausbeute im Schmelzflusse bei etwa 130°, und nicht in Xylol-Lösung, ein weißes, amorphes Hetero-polymeres, das dem aus Stilben und Maleinsäure-anhydrid in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Auch hier scheidet sich das Polymerisat unlöslich aus dem Schmelzfluß aus, während dieser die unveränderten Ausgangsstoffe enthält. Niedrig molekulare Übergangsstufen zwischen den monomolekularen Baustoffen und dem hochmolekularen Polymerisate konnten nicht beobachtet werden. Wieder enthält dieses seiner Elementar-analyse nach auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff 1 Mol.

⁸⁾ So wie dies H. Staudinger für zahlreiche Additions-Homo-polymerisate bewiesen hat und auch für einen Fall von addierender Hetero-polymerisation vorschlug; H. Staudinger, *Helv. chim. acta* 8, 331 [1925].

⁹⁾ Etwa die Hälfte davon bildet ein in Benzol leicht löslicher, gegen KMnO_4 unbeständiger Körper, der seiner Analyse nach unter Dehydrierung aus Maleinsäure-anhydrid und Stilben entstanden sein muß. Dessen mittlere Teilchengröße in geschmolzenem Campher ist etwa 4900.

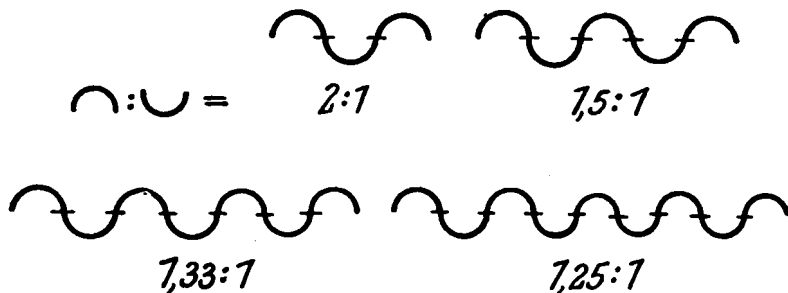
¹⁰⁾ H. Staudinger u. E. Urech, *Helv. chim. Acta* 12, 1111 [1929].

Maleinsäure-anhydrid. Das Verhältnis ist genau 1 : 1, wenn man von einem Gemisch von 2 Mol. Benzal-fluoren mit 1 Mol. Anhydrid ausgeht, und wird 0.9 : 1 (Benzal-fluoren : Maleinsäure-anhydrid) bei einer Reaktionsmischung von 1 Mol. Kohlenwasserstoff mit 2 Mol. Anhydrid. Eine Neigung zum Überschuß an Maleinsäure-anhydrid ist also hier ebenso wie beim Stilben-Maleinsäure-anhydrid-Polymerisat deutlich erkennbar. Diese Erscheinung erklärt sich vielleicht aus einer bevorzugten Besetzung von Ketten-Enden mit Maleinsäure-anhydrid.

Auch aus einer Schmelze von Anisal-fluoren und Maleinsäure-anhydrid scheidet sich bei 130° ein amorpher, polymerer Körper aus, während die zurückbleibende Schmelze die unveränderten Ausgangsmaterialien enthält. Es ist in diesem Falle das Versuchsmaterial noch zu gering, um nähere Schlüsse über die Natur dieses Hetero-polymerisates zu ziehen.

Die Hetero-polymerisation des 1.4-Diphenyl-butens-(1) mit Maleinsäure-anhydrid entspricht in ihrem Verlauf der Polymerisation des Styrols, Acrylsäure-esters¹¹⁾ und zum Teil auch der des Indens¹²⁾: die Polymeren sind im Schmelzfluß der Monomeren löslich, und es entstehen nebeneinander Produkte von verschiedenem Polymerisationsgrad und einem nicht allzu hohen Molekulargewicht in etwa gleicher Menge. Die Elementaranalyse zeigt, daß auch sie sich durch addierende Hetero-polymerisation bilden, aber das Verhältnis der Bausteine im Polymerisat ist nicht genau 1 : 1, sondern zugunsten des Maleinsäure-anhydrids verschoben. In den untersuchten Fraktionen entfielen auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff 1.5 bzw. 1.3—1.25 Mol. Maleinsäure-anhydrid. Diese Polymerisate sind ziemlich leicht löslich, und dementsprechend wurde die mittlere Teilchengröße in geschmolzenem Campher auch bedeutend tiefer gefunden, als bei dem Polymerisate aus Stilben und Maleinsäure-anhydrid.

Es soll die, vorläufig hypothetische, Annahme gemacht werden, daß 1.4-Diphenylbuten-(1) mit Maleinsäure-anhydrid prinzipiell nach folgendem Schema polymerisiert:



wobei \frown Maleinsäure-anhydrid, und \smile den Äthylen-Kohlenwasserstoff bedeutet. Man sieht daraus, daß infolge der Besetzung der Ketten-Enden durch Maleinsäure-anhydrid das Verhältnis der beiden Komponenten erst bei unendlich langen Ketten genau 1 : 1, bei den kürzeren Ketten aber größer ist, und beim ersten Gliede bis auf 2 : 1 steigt. Es wurden im Sinne des obigen Schemas die Molekulargewichte für einzelne Fraktionen des Diphenylbuten-Maleinsäure-anhydrid-Polymerisates entsprechend ihrer Elementaranalyse berechnet.

¹¹⁾ H. Staudinger, loc. cit. 10.

¹²⁾ H. Staudinger, A. A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson u. S. Wehrli, Helv. chim. Acta 12, 934 [1929].

Die berechneten Werte betragen größenordnungsmäßig die Hälfte der in geschmolzenem Campher gefundenen mittleren Teilchengrößen. Diese vorläufigen Beobachtungen müssen durch weitere Versuche bestätigt und ergänzt werden. Sie sprechen aber dafür, daß die im geschmolzenen Campher gelösten Teilchen Ringe (Doppelfäden)¹³⁾ darstellen, entstanden durch Zusammenschluß zweier Hauptvalenz-Ketten, vermittelt der an ihren Enden sitzenden freien Valenzen. Diese freien Valenzen treten auf, wenn es sich um eine „echte“ Additions-Polymerisation handelt.

Vergeblich waren Versuche Brom-stilben, Tetraphenyl-äthylen und Dibenzyl-äthylen (und noch mehrere andere, einfach ungesättigte Stoffe) mit Maleinsäure-anhydrid zu Hetero-polymerisaten zu vereinigen. Die Substituenten der Äthylen-Bindung beeinflussen demnach die Neigung zur Hetero-polymerisation stark¹⁴⁾. Auch sterische Momente spielen bei der geschilderten Reaktion eine Rolle. Denn aus der *cis*-Form des Stilbens, dem Iso-stilben, ließ sich ein Polymerisat in Anwesenheit von Maleinsäure-anhydrid nur in sehr schlechter Ausbeute gewinnen.

Auffallend ist die Tatsache, daß die für die Hetero-polymerisation gut befähigten Kohlenwasserstoffe keine besonders stark ausgeprägte Neigung zur Homo-polymerisation besitzen, und daß gerade umgekehrt das leicht polymerisierende asymmetrische Isomere des Stilbens, das *asymm.* Diphenyl-äthylen mit 2 Mol. Maleinsäure-anhydrid einen schön krystallisierten Körper vom berechneten Molekulargewicht 376 gibt. Mit dessen Konstitutions-Aufklärung bin ich beschäftigt, seine Darstellung ist im experimentellen Teil beschrieben.

Das Maleinsäure-anhydrid ließ sich im Versuch mit Stilben nicht durch Bernsteinsäure-anhydrid ersetzen. Wohl aber gibt Dibenzyl (an Stelle von Stilben) mit Maleinsäure-anhydrid, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute unter Addition ein Hetero-polymerisat, in dem auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff etwa 1 Mol. Anhydrid trifft.

Erhitzen von Amylen oder Styrol mit Maleinsäure-anhydrid lieferte zähe, gummi-artige Massen. Diese stellen zweifellos komplizierte Gemische der Hetero-polymerisate mit dem aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstandenen Homo-polymerisaten dar. Durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Maleinsäure-dimethylester konnte ein weißes, amorphes Pulver gewonnen werden, das gemäß der Elementaranalyse 1 Ester-Molekül auf 4—5 Styrol-Moleküle enthielt. Die trockene Destillation dieses Produktes lieferte Fumarsäure-dimethylester.

Nach dem Typus dieser addierenden Hetero-polymerisationen dürfte auch ein Nebenprodukt entstehen, welches man bei der Addition von Maleinsäure-anhydrid an Diphenyl-decapentaen erhält. Während dieser Kohlenwasserstoff, wie zu erwarten, vorzugsweise 2 Mol. Maleinsäure-anhydrid addiert, entsteht nebenbei eine amorphe, sehr schwer lösliche Substanz die auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff 3 Mol. Maleinsäure-anhydrid enthält¹⁵⁾. Sie entsteht offenbar in der Weise, daß sich nach Addition der beiden Moleküle Maleinsäure-anhydrid die der Addition entgangene Doppelbindung des Di-additionsproduktes mit Maleinsäure-anhydrid zum Hetero-polymerisat vereinigt.

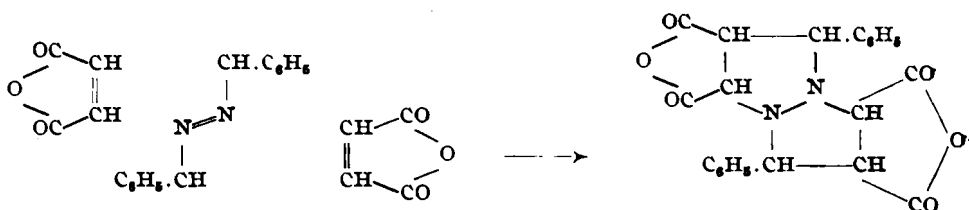
¹³⁾ Ähnlich den Poly-styrolen: H. Staudinger, K. Frey, P. Garbsch u. S. Wehrli, B. **62**, 2914 [1929].

¹⁴⁾ Bekanntlich genügen auch häufig ganz geringe Änderungen der Konstitution, um die Fähigkeit zur Homo-polymerisation aufzuheben oder doch stark einzuschränken: H. Meerwein, loc. cit. 2, S. 599.

¹⁵⁾ R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. **63**, 2667 [1930].

Dimethyl-keten gibt mit Isocyanaten, Schwefelkohlenstoff oder Schwefeloxysulfid Additions-Heteropolymerisate^{16a)}. Es scheinen einige Stoffe mit Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung auch mit Maleinsäure-anhydrid zu hetero-polymerisieren. Beim Kochen von Maleinsäure-anhydrid mit Fluorenon-imin in Benzol oder mit Benzal- oder Cinnamal-azin in Toluol- oder Xylol-Lösung bildeten sich gelbe bis braune, amorphe Reaktionsprodukte, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Neben den amorphen Produkten aus Benzal-azin und Maleinsäure-anhydrid entsteht ein Additionsprodukt aus 1 Mol. Benzal-azin und 2 Mol. Maleinsäure-anhydrid vom Schmp. 243—244° (korr.). Rein, aber in schlechter Ausbeute erhält man diese Substanz, wenn man die Addition in Benzol vornimmt. Es wäre denkbar, daß sie durch 1.3- und 2.4-Addition unter Bildung eines Bis-pyrazolidin-Körpers entsteht:



analog zur Addition von Cyansäure, Thio-cyansäure und der Isocyanate an Benzal-azin¹⁶⁾. In Xylol-Lösung konnten auch 2 Mol. Maleinsäure-dimethylester an Benzal-azin addiert werden. Das Additionsprodukt krystallisiert in schönen, farblosen Nadeln, die bei 232—234° (korr.) schmelzen.

Zu den Additions-Hetero-polymerisaten dürften auch die polymeren Stoffe zu rechnen sein, die aus Äthylen- oder Butadien-Kohlenwasserstoffen und Schwefeldioxyd entstehen¹⁷⁾. Aus den Angaben der Literatur ist ersichtlich, daß sie aus Kohlenwasserstoff und Schwefeldioxyd im Molekularverhältnis 1:1 aufgebaut sind.

Beschreibung der Versuche.

Hetero-polymerisation von Stilben mit Maleinsäure-anhydrid.

A. Darstellung: 1.8 g Stilben und 0.5 g Maleinsäure-anhydrid wurden in 12 ccm Xylol unter Rückfluß gekocht. Die gelbe Lösung trübte sich schon zu Beginn des Erhitzens und schied allmählich amorphe, weiße Flocken aus. Nach 7-stdg. Erhitzen wurde heiß abgesaugt, mit 20 ccm siedendem Xylol gewaschen, mit 30 ccm Benzol $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, heiß abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute: 0.8 g.

4.002 mg Sbst. (15 Stdn. unter 0.005 mm Druck bei 190° getrocknet): 11.355 mg CO₂, 1.835 mg H₂O.

$[C_{18}H_{14}O_3]_x = (1 \text{ Mol. Maleinsäure-anhydrid} + 1 \text{ Mol. Stilben})_x$.

Ber. C 77.67, H 5.07. Gef. C 77.38, H 5.13.

^{16a)} H. Staudinger, Fr. Felix u. E. Geiger, loc. cit. 8, S. 314.

¹⁶⁾ J. R. Bailey u. N. H. Moore, Journ. Amer. chem. Soc. 39, 279, 1322 [1917].

¹⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 236386 der Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 10, 1039, und E. Eigenberger, Journ. prakt. Chem. [2] 127, 307 [1930]; dort auch weitere Literatur.

Ein Teil des Polymerisationsproduktes wurde zwecks Entfernung etwa vorhandener niedrigmolekularer Beimengungen mit warmem Äther 32 Stdn. lang extrahiert.

5.320 mg des in Äther unlöslichen Rückstandes ($4\frac{1}{2}$ Stdn. bis zur Gewichts-Konstanz unter 0.005 mm Druck bei 190° getrocknet): 15.19 mg CO₂, 2.38 mg H₂O.

[C₁₈H₁₄O₃]_x. Ber. C 77.67, H 5.07. Gef. C 77.87, H 5.01.

Aus dem Extraktions-Äther fiel beim Erkalten nur ganz wenig Substanz aus.

B. Ein Ansatz wie unter A. mit 1.8 g Stilben und 2 g Maleinsäure-anhydrid ergab 2 g des polymeren Körpers.

4.356 mg Sbst. (15 Stdn. unter 0.005 mm Druck bei 190° getrocknet): 12.288 mg CO₂, 1.96 mg H₂O.

[C_{17.3}H_{13.4}O₃]_x = (0.95 Mol. Stilben + 1 Mol. Maleinsäure-anhydrid)_x.

Ber. C 77.15, H 5.02. Gef. C 76.88, H 5.04.

Nach 30-stdg. Extraktion mit warmem Äther:

4.451 mg Sbst. (wie oben getrocknet): 12.57 mg CO₂, 2.00 mg H₂O.

[C_{17.3}H_{13.4}O₃]_x. Ber. C 77.15, H 5.02. Gef. C 77.02, H 5.15.

C. 12.6 g Stilben und 7 g Maleinsäure-anhydrid wurden in 120 ccm Xylol unter Rückfluß gekocht. Nach 6 Stdn. wurde heiß abgesaugt, mit siedendem Xylol, siedendem Benzol und Äther nachgewaschen. Das vereinigte Wasch-Xylol und -Benzol schied beim Erkalten nur wenig weiße Flocken (I) aus. Ausbeute: 7.5 g. Das Filtrat wurde noch $5\frac{1}{2}$ Stdn. weiter gekocht, was die Ausbeute noch um 1 g vermehrte. Bei weiterem Erhitzen blieb die Lösung klar und schied beim Erkalten nur mehr wenig weiße Flocken (II) aus, die nach dem Waschen mit kaltem Benzol und Äther 0.4 g wogen. Aus dem Filtrat konnten durch Äther 0.3 g eines rein weißen, amorphen Stoffes (III) ausgefällt werden. Das Filtrat hinterließ beim Verdampfen des Lösungsmittels Krystalle, aus denen durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig Stilben zurückgewonnen werden konnte.

Die erwähnten leichter löslichen Produkte ergaben bei der Analyse:

I. 3.348 mg Sbst. (22 Stdn. im Hochvakuum bei 184° getrocknet): 9.430 mg CO₂, 1.58 mg H₂O. — 0.287 mg Sbst. in 7.249 mg Campher: $\Delta_t = 0.4^\circ$. — 0.378 mg Sbst. in 6.929 mg Campher: $\Delta_t = 0.5^\circ$.

[C_{17.3}H_{13.4}O₃]_x = (0.95 Mol. Stilben + 1 Mol. Maleinsäure-anhydrid)_x. Ber. C 77.15, H 5.02.

[C_{16.6}H_{12.8}O₃]_x = (0.9 Mol. Stilben + 1 Mol. Maleinsäure-anhydrid)_x. Ber. C 76.59, H 4.96.

Gef. C 76.81, H 5.28. Mol.-Gew. 4000, 4400.

In kochendem Xylol kolloidal löslich. Die Lösung läuft trübe durchs Filter.

II. 4.224 mg Sbst. (getrocknet wie I): 11.355 mg CO₂, 1.56 mg H₂O. — 0.671 mg Sbst. in 8.365 mg Campher: $\Delta_t = 1.0^\circ$. — 0.470 mg Sbst. in 8.084 mg Campher: $\Delta_t = 0.7^\circ$.

Gef. C 73.32, H 4.13. Mol.-Gew. 3100, 3300.

In kochendem Benzol kolloidal löslich.

III. 4.359 mg Sbst. (7 Stdn. bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum bei 184° getrocknet): 12.36 mg CO₂, 1.79 mg H₂O. — 4.112 mg Sbst.: 11.60 mg CO₂, 1.77 mg H₂O. — 0.394 mg Sbst. in 8.542 mg Campher: $\Delta_t = 0.4^\circ$. — 0.260 mg Sbst. in 6.673 mg Campher: $\Delta_t = 0.3^\circ$.

Gef. C 77.35, 76.94, H 4.60, 4.84, Mol.-Gew. 4600, 5200.

Schrumpft bei etwa 280° und zersetzt sich bei ungefähr 345°. In kaltem Benzol oder Aceton löslich, aus diesen Lösungen durch Petroläther ausfällbar. Unlöslich in kochendem Äther. Die acetonische Lösung entfärbt Permanganat.

Eigenschaften: Die nach A, B und C dargestellten Produkte sind weiße, amorphe, brennbare, sehr feine, leicht verstäubende und anhaftende Pulver. Beim Erhitzen schmelzen sie nicht, sondern zersetzen sich bei höheren Temperaturen. Fast vollkommen unlöslich in kochendem Benzol, Xylol, Alkohol, Eisessig, Essigsäure-anhydrid oder Formamid. In heißem Benzoessäure-äthylester, Tetralin, Brom-benzol, Äthylen-dichlorid oder -dibromid geben sie schwach opalescente kolloidale Lösungen. In Schwefelkohlenstoff quillt die Substanz sehr stark, beim Erwärmen bildet sich eine bläulich fluoreszierende, scheinbar homogene Lösung. Filtriert man, so läuft jedoch der Schwefelkohlenstoff ohne jede Fluoreszenz durch, während die Substanz als stark gequollene Gallerte auf dem Filter bleibt, die beim Trocknen wieder pulverig wird. Fast klar in heißem Nitro-benzol oder Cyclohexanon, vollkommen klar in Acetylen-tetrachlorid oder -tetrabromid schon bei geringem Erwärmen löslich. Die Lösung in Acetylen-tetrachlorid zeigt aber noch deutlichen Tyndall-Effekt. Aus diesen Lösungen, außer der in Nitro-benzol, ist die Substanz durch Alkohol oder Petroläther wieder ausfällbar. Die Schmelze mit Campher ist nicht klar, die mit Naphthalin nur leicht opalescent. Die Lösung der Substanz in Acetylen-tetrachlorid entfärbt Brom auch beim Kochen nicht. Klar löslich ist die Substanz in warmem Pyridin. Aus dieser Lösung fällen Säuren eine weiße, amorphe Substanz, die in kochendem Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Wasser, Alkohol oder Ameisensäure nicht vollkommen löslich ist. Beim Kochen mit 2-n. NaOH geht sie zum Teil in Lösung, während der ungelöste Teil eine kolloidale Trübung bildet. 2-n. Sodalösung nimmt bei längerem Kochen die polymere Säure vollkommen klar auf; die aus dieser Lösung mit Säuren ausgefällte Substanz ist bei Zusatz von Natronlauge schon in der Kälte löslich.

Bromierungs-Versuch: 1.5 g Stilben-Maleinsäure-anhydrid-Polymerisat wurden in 50 ccm Acetylen-tetrachlorid unter Erwärmen gelöst und mit 1.8 g Brom 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei die Brom-Färbung bestehen blieb. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei 70° möglichst weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wog nach dem Auskochen mit Xylol, Benzol und Äther 1.2 g.

4.323 mg Sbst. (22 Stdn. bei 184° im Hochvakuum getrocknet): 12.07 mg CO₂, 1.46 mg H₂O. — 4.529 mg Sbst.: 0.160 mg AgBr. — 6.754 mg Sbst.: 0.265 mg AgBr.

Gef. C 76.14, H 5.07, Br 1.50, 1.67.

Ich versuchte, das Molekulargewicht des Stilben-Maleinsäure-anhydrid-Polymerisats aus der Gefrierpunkts-Erniedrigung von Acetylen-tetrabromid zu ermitteln. Nach der Bestimmung des Gefrierpunkts des reinen Lösungsmittels wurde eine 0.5-resp. 1-proz. Lösung durch Eintragen des Polymeren und etwa 5 Min. langes Erhitzen auf 130° bereitet. Die fast klare Lösung ging beim Abkühlen auf 0° in eine getrübbte, kolloidale über. Ihr Schmelzpunkt war gegenüber dem des reinen Lösungsmittels um einige hundertstel Grade erhöht. Die Erklärung für diese Beobachtung dürfte wohl die sein: Die gelöste Substanz adsorbiert geringe Mengen von Verunreinigungen des Lösungsmittels und erhöht damit seinen Schmelzpunkt (die kryoskopische Konstante ist sehr groß), während eine Depression des Gefrierpunktes infolge des hohen Molekulargewichtes der Substanz nicht (oder nicht merklich) stattfindet. Das große Adsorptionsvermögen dieser Stoffe von hohem Molekulargewicht macht sich bekanntlich auch bei ihrer Trocknung unliebsam bemerkbar. Die letzten Reste von Lösungsmittel lassen sich erst durch langes Evakuieren im Hochvakuum entfernen¹⁸⁾.

¹⁸⁾ H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer u. S. Wehrli, B. 62, 257 [1929]; H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 30 [1929].

Trockne Destillation: a) Aus 1 g Substanz destillierte beim Erhitzen im Glühröhrchen ein braunes Öl (Geruch nach petroleum- und schmieröl-artigen Kohlenwasserstoffen, und schwach nach Zimt), welches größtenteils krystallin erstarrte. Auf Ton abgepreßt: 0.3 g. 1-mal aus Alkohol, 2-mal aus Eisessig umkrystallisiert: Fast rein weiße Rhomben vom Schmp. 124–125° (korr.). Misch-Schmp. mit Stilben = 125–125.5° (korr.).

b) 2 g Substanz, mit 6 g wasser-freiem Bariumhydroxyd gemischt, wurden der trocknen Destillation unterworfen. Das Destillat erstarrte größtenteils zu Nadeln, die, durch Abpressen auf Ton vom anhaftenden braunen Öl befreit und 2-mal aus Eisessig umkrystallisiert, bei 123–124° (korr.) schmolzen.

Benzal-fluoren + Maleinsäure-anhydrid.

Darstellung: a) 2.54 g Benzal-fluoren und 0.5 g Maleinsäure-anhydrid wurden im Xylol-Bade erhitzt. Die anfänglich klare Lösung trübte sich bald und schied reichlich amorphe Flocken aus. Nach 5 Stdn. ließ man erkalten und extrahierte die Masse zur Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial einige Stdn. mit warmem Benzol, nachher 22 Stdn. mit kochendem Äther.

4.065 mg Sbst. (15 Stdn. bei 190° im Hochvakuum ge'rocknet): 12.155 mg CO₂, 1.64 mg H₂O.

$[C_{24}H_{16}O_3]_x = (1 \text{ Mol. Benzal-fluoren} + 1 \text{ Mol. Maleinsäure-anhydrid})_x$.
Ber. C 81.79, H 4.58. Gef. C 81.55, H 4.52.

b) Ansatz mit 1.2 g Benzal-fluoren und 1 g Maleinsäure-anhydrid.

4.790 mg Sbst. (7 Stdn. bis zur Gewichts-Konstanz bei 190° im Hochvakuum getrocknet): 14.215 mg CO₂, 2.000 mg H₂O.

$[C_{22}H_{14.6}O_3]_x = (0.9 \text{ Mol. Benzal-fluoren} + 1 \text{ Mol. Maleinsäure-anhydrid})_x$.
Ber. C 80.82, H 4.50. Gef. C 80.94, H 4.68.

Eigenschaften: Farblose, amorphe Masse, die bei 360° noch nicht schmilzt und sich bei weiterem Erhitzen zersetzt. Unlöslich in kochendem Eisessig, Ameisensäure, Essigsäure-anhydrid, Trichlor-äthylen, Cyclohexan, Xylol, Dekalin oder Nitro-benzol. In kochendem Äthylen-dichlorid oder Acetylen-tetrachlorid kolloidal löslich; letztere Lösung ist stark getrübt. Gibt mit Naphthalin oder Campher eine trübe Schmelze. Die kolloidale Acetylen-tetrachlorid-Lösung des Polymerisationsproduktes entfärbt Brom auch in der Siedehitze nicht.

Anisal-fluoren + Maleinsäure-anhydrid.

2.8 g Anisal-fluoren und 1 g Maleinsäure-anhydrid wurden auf 130° erhitzt. Die anfangs klare, orangegelbe Schmelze begann sich schon nach 1/2-stdg. Erhitzen zu trüben. Nach 5 Stdn. ließ man erkalten, pulverte die glasig erstarrte Masse fein und extrahierte sie 21 Stdn. mit warmem Benzol. Das amorphe, weiße Reaktionsprodukt ist in Benzol unlöslich. In Acetylen-tetrachlorid schon in der Kälte zu einer grobkolloidalen Lösung aufschlammbar. Die Lösung ist gegen Brom auch beim Aufkochen beständig.

1.4-Diphenyl-buten-(1) + Maleinsäure-anhydrid.

Die Schmelze¹⁹⁾ von 1 g Diphenyl-buten und 0.5 g Maleinsäure-anhydrid blieb bei 5-stdg. Erhitzen auf 127° klar. Nach dem Erkalten wurde mit Äther eine weiße, schmierige Substanz ausgefällt, die sich bald bröckelig verfestigte. Bei 19-stdg. Extraktion mit siedendem Äther ging etwa die halbe Menge in Lösung und schied sich nach dem Erkalten aus der ätherischen Lösung aus (I). Ein Teil des vom Äther nicht gelösten Rückstandes (III) wurde aus kochendem Benzol umgelöst (II).

I.: 5.171 mg Sbst. (21 Stdn. im Hochvakuum bei 110° getrocknet): 14.03 mg CO₂, 2.55 mg H₂O. — 0.442 mg Sbst. in 6.576 mg Campher: $\Delta_t = 1.7^\circ$. — 0.476 mg Sbst. in 5.680 mg Campher: $\Delta_t = 2.3^\circ$.

C₄₄H₃₈O₈ = (2 Mol. Diphenyl-buten + 3 Mol. Maleinsäure-anhydrid).

Ber. C 74.4, H 5.36, Mol.-Gew. 710. Gef. C 73.84, H 5.52, Mol.-Gew. 1620, 1460.

Beginnt bei etwa 150° zu schrumpfen und zersetzt sich bei ungefähr 190°.

II.: 4.060 mg Sbst. (25 Stdn. im Hochvakuum bei 110° getrocknet): 11.26 mg CO₂, 1.94 mg H₂O. — 0.271 mg Sbst. in 5.033 mg Campher: $\Delta_t = 1.0^\circ$. — 0.453 mg Sbst. in 6.470 mg Campher: $\Delta_t = 1.8^\circ$.

C₄₄H₃₈O₁₂ = (3 Mol. Diphenyl-buten + 4 Mol. Maleinsäure-anhydrid).

Ber. C 75.6, H 5.5, Mol.-Gew. 1016. Gef. C 75.64, H 5.36. Mol.-Gew. 2150, 2000.

III.: 4.507 mg Sbst. (24 Stdn. im Hochvakuum bei 110° getrocknet): 12.625 mg CO₂, 2.30 mg H₂O. — 0.450 mg Sbst. in 7.533 mg Campher: $\Delta_t = 1.0^\circ$. — 0.568 mg Sbst. in 10.702 mg Campher: $\Delta_t = 0.8^\circ$.

C₈₄H₇₄O₁₅ = (4 Mol. Diphenyl-buten + 5 Mol. Maleinsäure-anhydrid).

Ber. C 76.25, H 5.64, Mol.-Gew. 1322. Gef. C 76.40, H 5.71, Mol.-Gew. 2390, 2140.

Sintert bei etwa 220° und zersetzt sich bei ungefähr 250°. Löslich in kochendem Benzol, fällt beim Erkalten amorph, stark gequollen aus. Unlöslich in kochendem Methylalkohol.

asymm. Diphenyl-äthylen + Maleinsäure-anhydrid.

18 g *asymm.* Diphenyl-äthylen und 19.6 g Maleinsäure-anhydrid kocht man in 70 ccm Benzol 20 Stdn. unter Rückfluß²⁰⁾. Die ausgeschiedenen, farblosen Krystalle werden nach dem Erkalten abgesaugt und mit etwas Benzol gewaschen. Die Mutterlauge befreit man im Vakuum durch Erwärmen auf etwa 80° vom Benzol. Der zurückbleibende Rückstand wird mit 70 ccm Toluol versetzt und nochmals 20 Stdn. zum Kochen erhitzt. Man erhält wiederum eine Portion der Krystalle, jedoch in weniger reiner Form. Die Gesamtausbeute kommt an Gewicht dem des angewandten Diphenyl-äthylens angenähert gleich. Sie wird noch vermehrt, wenn nach dem Verjagen des Toluols mit Xylol weitergekocht wird; doch ist dieses Produkt schon ziemlich unrein. Zur Reinigung krystallisiert man mehrmals aus kochendem Eisessig um und trocknet die Krystalle im Vakuum über Natronkalk²¹⁾. Schmp. 279–281° (korr., unt. Zers.).

4.152 mg Sbst.: 10.72 mg CO₂, 1.60 mg H₂O. — 4.339 mg Sbst.: 11.22 mg CO₂, 1.77 mg H₂O. — 4.108 mg Sbst.²²⁾: 10.61 mg CO₂, 1.56 mg H₂O. — 0.330 mg Sbst. in 4.255 mg Campher: $\Delta_t = 8.2^\circ$. — 0.423 mg Sbst. in 5.168 mg Campher: $\Delta_t = 8.8^\circ$.

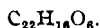
¹⁹⁾ Die Addition gelingt auch in kochendem Xylol.

²⁰⁾ Die Addition gelingt auch im Schmelzfluß bei 130° ohne Lösungsmittel.

²¹⁾ Ungenügend gereinigte Präparate zeigen ein wenig zu hohe C- und H-Werte.

²²⁾ Aus Ameisensäure umkrystallisiert.

0.2594 g Stbst. verbrauchten zur Neutralisation 5.48 ccm 0.5-n Natronlauge (Nitramin als Indicator).



Ber. C 70.19,	H 4.29,	Mol.-Gew. 376.	Äquiv.-Gew. 94.0
Gef. „ 70.41, 70.52, 70.44,	„ 4.31, 4.57, 4.25,	„ 378, 373	„ 94.7.

Eigenschaften: Schöne, farblose Nadeln. Löslich in kaltem Aceton, Essigester oder viel Essigsäure-anhydrid. Löslich in kochendem Eisessig Äthylen-dibromid, Cyclohexanol, krystallisiert beim Erkalten daraus aus. Fast unlöslich in kochendem Äther, Xylol, Chloroform, Tetra- oder Trichlor-äthylen, Cyclohexan. Löslich in warmer 2-n. Natronlauge und kochender 2-n. Sodalösung; aus diesen Lösungen fallen nach Ansäuern mit Salzsäure erst bei längerem Erwärmen Krystalle aus. Die alkalischen Lösungen reagieren schon in der Kälte mit Permanganat (Grünfärbung). Die Lösung in Aceton entfärbt Permanganat nur sehr langsam. Die Eisessig-Lösung entfärbt Brom auch in der Siedehitze nicht.

Benzal-azin + Maleinsäure-anhydrid.

Beim Erhitzen von 2 g Benzal-azin mit 1 g Maleinsäure-anhydrid in 10 ccm Benzol scheiden sich bereits in der Wärme weiße Krystalle aus. Nach 7 Stdn. wird filtriert (das Filtrat riecht nach Benzaldehyd) und mit heißem Benzol gewaschen. Ausbeute 0.2 g. Aus Essigsäure-anhydrid krystallisiert das Additionsprodukt in Nadeln vom Schmp. 243–244° (korr.).

4.373 mg Stbst. (bei 100° im Vakuum über KOH getrocknet): 10.470 mg CO₂, 1.58 mg H₂O. — 3.439 mg Stbst. (bei 100° im Vakuum über KOH getrocknet): 0.213 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{22}H_{16}O_6N_2$. Ber. C 65.3, H 4.0, N 6.93. Gef. C 65.30, H 4.04, N 6.83.

Benzal-azin + Maleinsäure-dimethylester²³⁾.

Man erhitzt 2 g Benzal-azin, 3 g Maleinsäure-dimethylester und 4 ccm Xylol 22 Stdn. unter Rückfluß. Das Xylol wird im Vakuum bei 100° abgeseugt und der zurückbleibende Sirup 1-mal mit Petroläther und 1-mal mit Äther durchgerieben. Die ausfallenden feinen, farblosen Nadeln (0.1 g) zeigen, aus Essigester oder Methylalkohol umkrystallisiert, den Schmp. 232 bis 234° (korr.). Aus der Petroläther-Lösung scheiden sich bei längerem Stehen Krystalle aus, die aber stark durch Benzal-azin verunreinigt sind.

4.870 mg Stbst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 11.210 mg CO₂, 2.44 mg H₂O. — 3.176 mg Stbst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 0.160 ccm N (22.5°, 761 mm).

$C_{26}H_{26}O_6N_2$. Ber. C 62.88, H 5.69, N 5.64. Gef. C 62.78, H 5.61, N 5.83.

In einem analogen Versuch mit Fumarsäure-ester konnten nur die unveränderten Ausgangsstoffe isoliert werden.

Hrn. Prof. Richard Kuhn danke ich für sein förderndes Interesse aufs herzlichste.

²³⁾ Zu dessen Darstellung erhitzt man 10 g Maleinsäure-anhydrid in 80 ccm wasser-freiem Methylalkohol mit 3 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. unter Rückfluß. Nach Einengen der Lösung wird mit 2-n. Soda-Lösung neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene Chloroform-Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Chloroforms destilliert man im Vakuum: Sdp.₁₈ 99–100° (korr.).