

204. J. W. Breitenbach und R. Raff: Über den Wand-Einfluß bei der thermischen Polymerisation ungesättigter Ester.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 6. April 1936.)

In jüngster Zeit wurde die theoretische und experimentelle Erforschung des Gesamtgebietes der synthetischen Hochpolymeren von verschiedenen Seiten in Angriff genommen. An die grundlegenden theoretischen Untersuchungen über den Mechanismus von Polymerisation und Polykondensation¹⁾ schlossen sich experimentelle Untersuchungen, welche den Zweck hatten, die abgeleiteten Formeln sicher zu stellen, sowie tieferen Einblick in den Mechanismus der Vorgänge zu geben. Dies ist nun bei der Betrachtung einer einzigen Substanz nicht möglich, und es war daher unsere Aufgabe, möglichst viele und zu verschiedenen Körperklassen gehörige, polymerisationsfähige Substanzen in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. Über die Polymerisation des Styrols²⁾ sowie des Indens³⁾ wurde bereits an anderer Stelle berichtet; in dieser Arbeit soll nun über Untersuchungen an Acrylsäuremethylester sowie an Vinylacetat berichtet werden.

Durchführung der Versuche.

Die für unsere Versuche verwendeten Substanzen wurden uns von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.

Die beiden Ester wurden zuerst mehrmals fraktioniert und anfangs direkt in die Reaktionsgefäße gefüllt. Später wurden jedoch die rektifizierten Ester im Hochvakuum in die Reaktionsgefäße destilliert; Fig. 1

zeigt die für diesen Zweck verwendete Apparatur. Sie wurde bei a an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossen und unter Erwärmen evakuiert; nachdem durch einen Dreiweghahn trockner Stickstoff eingelassen worden war, wurde die Spitze des Rohres b abgesprengt, die Substanz eingefüllt und bei b wieder zugeschmolzen. Hierauf wurde der Kolben c mit flüssiger Luft gekühlt und abermals evakuiert; war Hochvakuum erreicht, so wurde die Apparatur bei der Capillare bei a abgeschmolzen; nun wurde die Kühlung bei c beseitigt und d gekühlt; hatten sich dort einige ccm Vorlauf gebildet, so wurde nun d abgeschmolzen. Nun wurde bei e gekühlt und eine gewisse Menge des Esters langsam in die Kugelrohre destillieren gelassen. Nachdem bei f abgeschmolzen worden war, wurde die Substanz durch Umschwenken gleichmäßig auf die einzelnen Kugeln verteilt und diese an den Capillaren abgeschmolzen. Es wurde in bis zu sechs Kugelrohre mit je sechs Kugeln gleichzeitig destilliert.

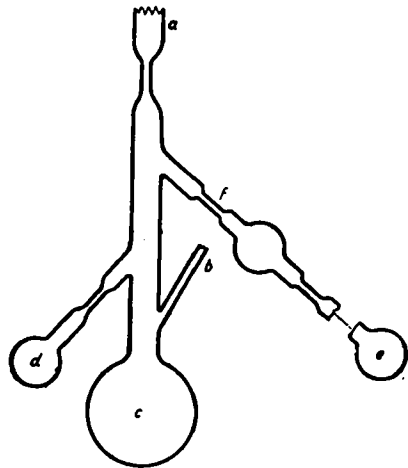


Fig. 1.

¹⁾ W. Chalmers, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 912 [1934]; H. Dostal u. H. Mark, Ztschr. physikal. Chem. (B) **29** [1935]; H. Dostal, Monatsh. Chem. **67**, 1—9, 63—79 [1935]; H. Dostal u. R. Raff, Ztschr. physikal. Chem. (B) **32**, 117 [1936].

²⁾ H. Mark u. R. Raff, Ztschr. physikal. Chem. (B) **31**, 275 [1936].

³⁾ H. Dostal u. R. Raff, Ztschr. physikal. Chem., im Druck (Indenpolymerisation)

Die Siedepunkte für Acrylsäure-ester bzw. Vinylacetat lagen bei 79.7 bis 80.2° bzw. 72.0 bis 72.5°.

Der Fortschritt der Polymerisation wurde in bekannter Weise⁴⁾ durch gravimetrische Bestimmung des jeweils vorhandenen Hochpolymeren oder durch Messung der Refraktion bestimmt. Für Monoacrylsäure-ester war $n_D^{20} = 1.4031$, für Monovinylacetat 1.3956; bei letzterer Substanz wurde auch eine Dichtebestimmung ausgeführt, welche $d_{20}^{20} = 0.9354$ ergab. Fig. 2 zeigt, wie sich bei Vinylacetat der Brechungsindex im Verlaufe der Polymerisation ändert.

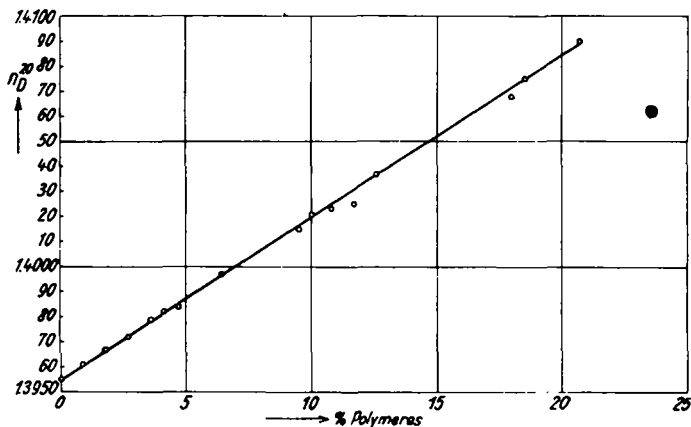


Fig. 2.

Refraktion der Gemische aus Mono- u. Poly-vinylacetat.

Ergebnisse.

Zu Beginn der Versuche wurden die Ester unter Luft in vorher gedämpfte Gefäße aus gewöhnlichem Glase eingeschmolzen und in die Thermostaten gebracht. Die bei den verschiedensten Temperaturen durchgeführten Versuche ergaben aber ganz undurchsichtige Verhältnisse; während manche Versuchs-Proben schon nach ganz kurzer Zeit fast vollständig auspolymerisiert waren, fand sich in anderen, denselben oder oft sogar viel höheren Temperaturen ausgesetzten Versuchen kaum eine Spur von Polymerem: besonders kraß zeigte sich dieses Verhalten beim Acrylsäure-ester, wo auch durch Einschmelzen der Substanzen unter Stickstoff bzw. Kohlendioxyd keine günstigeren Resultate erhalten werden konnten. Als Beispiel sei eine Versuchsreihe mit Acrylsäure-ester mitgeteilt, die in gedämpften Glasröhren unter Luft bei 100° ausgeführt worden war: es wurden 11 Röhre mit Ester gleichzeitig in den Thermostaten gebracht; nach 150 Min. waren sämtliche Röhre noch immer von einer homogenen, leicht beweglichen Flüssigkeit erfüllt, enthielten also dem Aussehen nach noch immer unveränderten monomeren Ester: die Destillation des Inhaltes eines solchen Rohres ergab 0.06% Polymeres. Nach 250 Min. zeigte sich, daß in 2 Röhren der Ester bereits so stark polymerisiert war, daß eine Gehaltsbestimmung durch Destillation unmöglich war, während eine gleichzeitig entnommene leicht-

⁴⁾ H. Mark u. R. Raff, Ztschr. physikal. Chem. (B) **81**, 275 [1936]; H. Dostal u. R. Raff, Ztschr. physikal. Chem., im Druck (Indenpolymerisation).

flüssige Probe nur 1.1% Polymeres enthielt. Nun setzte in fast allen Röhren in ungleichen Abständen ziemlich rasche Polymerisation ein; es waren aber nach 350 Min. neben fünf weitgehend polymerisierten Proben noch zwei leichtflüssige vorhanden.

Da bereits eine Arbeit über die Kinetik der thermischen Polymerisation des Vinylacetates bekannt ist⁵⁾, worin allerdings der Fortschritt der Polymerisation aus der dabei auftretenden Volum-Kontraktion bestimmt wird, und der Autor seine Versuche, die in Glasgefäßen ausgeführt worden waren, als gut reproduzierbar bezeichnet, gingen wir daran, unsere Versuche unter denselben äußeren Bedingungen auszuführen, das heißt, die schon rektifizierte Substanz im Hochvakuum in die Reaktionsgefäße zu destillieren und diese abzuschmelzen, wie dies oben bereits ausführlich beschrieben wurde.

Wurde der beschriebene Vorgang mit Vinylacetat mit vorher gedämpften Gefäßen aus gewöhnlichem Glase ausgeführt, so erwiesen sich die Versuche ebenfalls als nicht reproduzierbar. Als nun Gefäße aus Jenaer-Glas verwendet wurden, zeigte sich, daß die Polymerisation im Mittel langsamer vor sich ging und sich auch als besser reproduzierbar erwies, was noch deutlicher ersichtlich wurde, als an Stelle der gedämpften Gefäße solche verwendet wurden, die bloß mit alkoholischer Salzsäure gereinigt worden waren; über die Reproduzierbarkeit dieser Versuchsreihen möge Tabelle 1 Aufschluß geben.

Tabelle 1.

bei 70°		bei 80°		bei 100°	
T in Min.	% Polym.	T in Min.	% Polym.	T in Min.	% Polym.
900	0.2	400	0.2	200	0.5
1400	4.0	650	3.7	600	2.2
2000	0.8	1200	1.9	900	4.7
2830	2.2	1500	4.2	950	2.7
3500	0.0	2300	2.8	1050	10.2
4870	6.3	3000	8.0	1400	29.0
6100	6.2			1480	31.7, 27.2
7700	1.1				

Unter denselben Bedingungen mit Acrylsäure-ester ausgeführte Versuche ergaben jedoch nicht einmal diese bescheidene Reproduzierbarkeit; vielmehr konnte man an vielen Versuchen sehen, wie die Polymerisation in den Reaktionsgefäßen gerade an der Abschmelzstelle begann, so daß sich der monomere Ester bei manchen Versuchen lange Zeit auf einer festen Masse von Hochpolymeren befand.

Es stand nun einwandfrei fest, daß die Polymerisation der Ester durch Art und Vorbehandlung der Glaswand weitgehend beeinflußt wird, und wir je nach Art und Vorbehandlung des Glases und der damit verbundenen verschiedenen Angreifbarkeit andere Resultate erhalten mußten.

Um die Frage vollständig zu klären, sowie um festzustellen, wie eine möglichst unkatalysierte Polymerisation der Ester eigentlich vor sich geht, verwendeten wir nun als Reaktionsgefäße Eprouvetten aus Rein-Nickel mit dichter Metallkappe. Dabei ergab sich, daß beide Ester, die unter Luft in den Nickeleprouvetten bei 100° gehalten worden waren, auch nach mehreren

⁵⁾ H. W. Starkwather u. G. B. Taylor, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4768 [1930].

Tagen nicht über 0.1% an Polymeren enthielten. Wurde nun einer der Ester in Nickeleprouvetten bei Gegenwart von Glaspulver auf 100° erwärmt, so trat auch hier alsbald, wenn auch recht unregelmäßig, in einigen Fällen Polymerisation ein — als besonders wirksam erwies sich ein Zusatz von reinstem festen Natriumsilikat —, so daß wir gezeigt zu haben glauben, daß es der Einfluß des Glases ist, welcher bei den Estern die Polymerisation hervorruft⁶⁾. Bei Styrol hingegen, welches sich, wie Hr. Walter Jorde gezeigt hatte, als ziemlich gleichgültig gegen verschiedenes Glasmaterial zeigt, konnten wir auch in Nickeleprouvetten Polymerisation feststellen und eine seinerzeit von uns⁷⁾ in Glas bei 98° erhaltene Polymerisationskurve befriedigend reproduzieren; ob ein katalytischer Einfluß des Nickels auf die Ester-Polymerisation besteht, wird noch untersucht.

Da es sowohl von theoretischem als auch von praktischem Interesse scheint, die Abhängigkeit des Polymerisationsverlaufes bei verschiedenen Substanzen vom Gefäßmaterial kennen zu lernen, sind Reihen-Untersuchungen über dieses Gebiet bei uns im Gange.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Polymerisation ungesättigter Ester in Glasgefäßen ziemlich rasch, aber ganz unregelmäßig, vor sich geht und weitgehend durch Art und Vorbehandlung des Glases beeinflußt wird; werden als Reaktionsgefäße Eprouvetten aus Rein-Nickel verwendet, dann tritt bei 100° auch nach Tagen noch keine merkliche Polymerisation ein, wohl aber bei Zusatz von Glaspulver sowie besonders von Natriumsilikat. Bei Styrol konnte dieses unterschiedliche Verhalten nicht festgestellt werden. Für diese Erscheinungen ist wohl das Alkali des Glases verantwortlich, demgegenüber ja bekanntlich Ester sehr stark, Kohlenwasserstoffe gar nicht empfindlich sind.

Hrn. Prof. Dr. H. Mark danken wir bestens für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine liebenswürdige Unterstützung.

205. G. Menschikoff und Jekaterina Schdanowitsch: Über die Alkaloide von *Heliotropium lasiocarpum*, V. Mitteil.: Über *Lasiocarpin*.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau*.)
(Eingegangen am 6. April 1936.)

In der I. Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ beschrieb der eine von uns unter der Bezeichnung „*Lasiocarpin*“ ein Alkaloid von der Bruttoformel $C_{21}H_{33}O_7N$. Da die Pflanze nur etwa 0.02% der Base enthält, so konnten wir das Alkaloid erst jetzt, nachdem uns genügende Mengen davon zur Verfügung standen, einer eingehenden Untersuchung unterziehen.

Durch Verseifung des *Lasiocarpins* mit siedender Natronlauge erhielten wir als Hydrolysen-Produkte eine Base $C_8H_{13}O_2N$, die sich mit dem bei der Hydrolyse des Heliotrins erhaltenen Heliotridin identisch erwies, und eine ungesättigte Säure $C_5H_8O_2$, die nach ihrem Schmelzpunkt (44—45°) und ihren anderen Eigenschaften identisch mit Angelicasäure

⁶⁾ vergl. dagegen: H. Staudinger u. A. Schwalbach, A. 488, 32 [1931].

⁷⁾ H. Mark u. R. Raff, Ztschr. physikal. Chem. (B) 31, 275 [1936].

*) Abteilungs-Vorsteher A. Orechhoff.

¹⁾ B. 65, 974 [1932].