

dann die reduzierende Wirkung des J' , und es fallen rasch nur schwach violette oder schließlich durch freies Jod braun gefärbte $CuSCN$ -Niederschläge aus. Der Einbau von violetten $CuII$ — CuI -Farbträgern findet, wie die röntgenographische und die mikroskopische Untersuchung gelehrt haben, nur in das Gitter der a -Modifikation statt, während andererseits bevorzugt die b -Modifikation freies Jod mit brauner Farbe adsorbiert. Die Gründe hierfür müssen im Gitterbau der beiden Modifikationen zu suchen sein. Nur eine vollständige Strukturanalyse vermag ferner den Ursprung der neuen Linien aufzuklären, die bei violetten Präparaten unter Umständen mit beträchtlicher Intensität im Diagramm der a -Modifikation auftreten (bei weißen Präparaten sind diese Linien nur gelegentlich schwach angedeutet). Wegen der praktisch vollständigen Übereinstimmung der analytischen Zusammensetzung von Präparaten der a -Modifikation, die diese Linien deutlich zeigen, mit solchen, in denen sie fehlen, können die zusätzlichen Linien nicht der Einlagerung irgendwelcher anderer Bestandteile, auch nicht von Cu^{++} , in das Gitter des $CuSCN$ zugeschrieben werden; sondern müssen darauf beruhen, daß sich Strukturelemente, die dieselben Bausteine, Cu^+ , S , C und N , nur in anderer Anordnung enthalten, innerhalb der normalen a -Modifikation oder auch im Wechsel mit normal gebauten Schichten dieser Modifikation regelmäßig wiederholen. Die Möglichkeit hierzu muß in der Anlage des Gitters der a -Modifikation gegeben sein. Die weitere Verfolgung dieses strukturehemischen Problems, das uns von allgemeinerer Bedeutung zu sein scheint, ist beabsichtigt.

178. Johann Wolfgang Breitenbach und Kurt Horeischy: Zur Kenntnis der Verzögerung der Wärmepolymerisation des Styrols durch p -Benzochinon.

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

(Eingegangen am 14. Juni 1941.)

Gemeinsam mit A. Springer haben wir über die stabilisierende Wirkung des Hydrochinons auf die Wärmepolymerisation des Styrols berichtet¹⁾. Es wurde festgestellt, daß diese Wirkung an die Anwesenheit von Sauerstoff gebunden und daß das Oxydationsprodukt des Hydrochinons, das p -Chinon, ebenfalls ein sehr wirksamer Stabilisator ist, der aber zum Unterschied diese Eigenschaft auch bei völligem Sauerstoffausschluß beibehält. Daraus wurde geschlossen, daß das Hydrochinon die bei Gegenwart von Sauerstoff primär gebildete Sauerstoff-Styrol-Verbindung reduziert und dadurch die Sauerstoffbeschleunigung der Polymerisation verhindert. Das Hydrochinon wird dabei zu Chinon oxydiert, und zwischen diesem und dem thermisch aktivierten Styrol spielt sich die eigentliche Stabilisierungsreaktion ab. Dabei sind unter aktiviertem Styrol sowohl Monomeres als auch höhermolekulare Polymerisationsstufen verstanden. Für die Stabilisierungsreaktion wurden zwei Möglichkeiten offengelassen, nämlich 1. Einbau des Chinons in das Polystyrol und 2. Reduktion des Chinons zu Hydrochinon.

Wir berichten im folgenden über einige weitere Versuche, da in einer inzwischen veröffentlichten Arbeit von S. G. Foord²⁾ der Anschein erweckt wird,

¹⁾ J. W. Breitenbach, A. Springer u. K. Horeischy, B. 71, 1438 [1938].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1940, 48.

als ob die von uns früher mitgeteilten Versuche nicht zuverlässig und unsere Schlußfolgerungen nicht stichhaltig seien. Foord schreibt: „... der Verbrauch des Benzochinon wurde von Breitenbach, Springer und Horeischy beobachtet, die annahmen, daß es entweder in das Polystyrol eingebaut oder zu Hydrochinon reduziert wurde. Keines von diesen scheint der Fall zu sein ...“ Weiter kommt Foord zu der Ansicht, daß durch das Benzochinon eine Induktionsperiode verursacht wird, während welcher überhaupt keine Polymerisation stattfindet und das Chinon durch eine Reaktion mit dem Monostyrol verbraucht wird. Der Polymerisationsverlauf wird an der Viscositätsänderung des in einem Viscosimeter eingeschmolzenen Styrols verfolgt. Der Logarithmus der relativen Viscosität der Polystyrol-Monostyrol-Mischung wird der Konzentration des Polymeren proportional gesetzt, was natürlich nur berechtigt ist, wenn das mittlere Mol.-Gew. des Polymeren sich im Laufe der Polymerisation nicht ändert. Das trifft aber, wie sich schon aus den Zahlen unserer ersten Mitteilung ergibt, hier nicht zu.

Um zwischen den obengenannten Möglichkeiten für die Stabilisierungsreaktion, die ja unmittelbare Schlüsse auf die Art der Polymerisationsaktivierung erlauben, zu entscheiden, stellten wir Versuche an, bei denen wir durch Erhöhung der Konzentration des Chinons die Ausbeute an den interessierenden Verbindungen zu steigern suchten. Bei sehr großen Chinonkonzentrationen treten aber Nebenreaktionen auf, die die Verhältnisse komplizieren. Wir wählten schließlich ein Styrol-Chinon-Gemisch mit 2 Mol-% Chinon, das unter Sauerstoffausschluß im Hochvakuum in Reaktionsgefäße aus Jenaer Glas eingeschmolzen und bestimmte Zeit im Thermostaten auf 120° erhitzt wurde. Das intensiv gelbe Gemisch nahm dabei anfängliche inen noch tieferen Farbton an, später trat aber eine weitgehende Entfärbung ein.

Ein Reaktionsgefäß wurde nach 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. Reaktionsdauer aus dem Thermostaten genommen und rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Lösung hatte sich deutlich dunkler gefärbt, war aber völlig klar geblieben. Bei mehrtägigem Stehenlassen im Eis schied sich daraus ein dunkel gefärbter kristallinischer Niederschlag aus. Die Lösung wurde dekantiert, der Niederschlag getrocknet und einer Sublimation im Vakuum unterzogen. Er sublimierte zum Teil unzersetzt, zum Teil lieferte er ein leichter flüchtiges gelbes und schwerer flüchtiges weißes Sublimat; wie aus dem Folgenden eindeutig hervorgeht, kann es sich nur um Chinhydrone handeln.

Ein zweites Reaktionsgefäß blieb 23 Stdn. im Thermostaten. Die Lösung war dann blaßgelb und ebenfalls völlig klar. Beim Aufbewahren in Eis schied sich ein weißer Niederschlag ab. Dieser wurde nach Dekantation mehrmals mit kaltem Benzol gewaschen, in heißem Wasser gelöst, dieses abgedampft und der Rückstand im Vakuum sublimiert. Er war fast vollständig flüchtig (3% Rückstand).

Die Analyse des Sublimats ergab 65.4% C und 5.52% H; die für Hydrochinon berechneten Werte sind 65.4% C und 5.50% H; Mol.-Gew. in Dibromcamphan 110.2. Ber. für Hydrochinon 110.

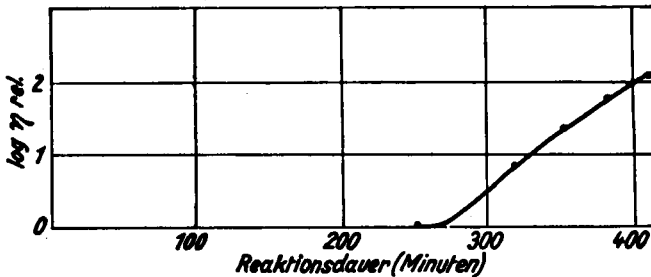
Die Verbindung erwies sich auch im Mikroschmelzpunktsapparat nach Kofler als identisch mit Hydrochinon.

Bezüglich der gebildeten Polymerisate ergab sich folgendes: Nach 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. waren 1.6% Styrol umgesetzt; das Polymere war in Methanol völlig löslich, also sehr niedrig molekular. Nach 23 Stdn. waren 19.5% um-

gesetzt; aus diesem Polymeren wurden durch Auskochen mit Methanol die niedermolekularen Anteile und das noch enthaltene Hydrochinon entfernt. Die spezifische Viscosität des so gereinigten Produkts in Toluollösung, umgerechnet auf die Konzentration 1 g/l, war 0.024. Für ein bei gleicher Temperatur ohne Chinon-Zusatz gebildetes Polymerisat beträgt dieser Wert 0.12.

Es ist somit gezeigt, daß bei der Stabilisierungsreaktion das Chinon wenigstens zu einem großen Teil zu Hydrochinon reduziert wird. Ein befriedigendes Bild dieser Reaktion wird sich natürlich erst ergeben, wenn auch die Funktion des zweiten Partners, des aktivierten Styrols, vollständig geklärt ist.

Das Auftreten einer Induktionsperiode bei den Versuchen von Foord bedeutet lediglich, daß die Viscositäts-erhöhung durch die bei Gegenwart von Chinon gebildeten niedermolekularen Produkte unterhalb der Genauigkeit der Viscositätsmessung dieses Autors liegt. Um diesen Tatbestand völlig sicher zu stellen, wiederholten wir einen Versuch bei einer von Foord angegebenen Chinonkonzentration und Polymerisationstemperatur. Es wurden Lösungen mit 0.2% Chinon im Hochvakuum eingeschmolzen und durch bestimmte Zeit auf 120° erhitzt. Für diese Bedingungen wurde von Foord folgender Polymerisationsverlauf festgestellt.



Abbild. Polymerisation des Styrols mit 0.2% Benzochinon bei 120° nach S. G. Foord.

Wir bestimmten den polymerisierten Anteil durch Abdestillieren des unveränderten Monostyrols im Vakuum. Dabei sublimierte auch das unveränderte Chinon zum größten Teil weg, bei Versuch 1 außerdem Chinhydrin, bei den übrigen Hydrochinon.

Tafel 1.

Polymerisation mit 0.2% Chinon bei 120°.

Nr. des Versuchs.....	1	2	3	4	5	6
Reaktionsdauer, Minuten	100	200	250	265	300	400
Umsatz %	0.03	0.7	0.96	1.2	9.1	21.6

Die Polymeren waren gelbbraun, und zwar mit steigendem Umsatz immer weniger farbig; das Produkt von Versuch 6 war schon vollkommen weiß. Die Verfälschung des Umsatzes durch noch anwesendes Chinon und seine Umwandlungsprodukte fällt wohl nur bei Versuch 1 ins Gewicht und ist außerdem für unseren gegenwärtigen Zweck ohne Bedeutung.

Die Reaktionsprodukte von den Versuchen 2, 3 und 4 wurden mit siedendem Methanol in zwei Fraktionen zerlegt. Die charakteristischen Daten des methanolunlöslichen Anteils gibt Tafel 2.

Nr.	Spez. Viscosität 1 g/l Toluol	Mol.-Gew. in Dibromcamphan
2	3.7×10^{-3}	380
3	4.4×10^{-3}	570
4	5.2×10^{-3}	630

Diese drei Polymerisate wiesen auch einen geringen Sauerstoffgehalt auf, der auf einen Einbau von Chinon hindeutet. Die spezifische Viscosität des Polymerisates aus Versuch 6, bezogen auf die Konzentration 1 g/l in Toluollösung, war 0.055, lag also zwischen dem Wert des bei höherer Chinonkonzentration (0.024) und des ohne Chinonzusatz (0.12) gewonnenen Produkts.

Wie Versuche mit Chinon in Toluollösung zeigten, ist dieses bei Abwesenheit von Styrol unter den gewählten Versuchsbedingungen beständig.

Man sieht also, daß auch bei Gegenwart von Chinon Polymerisation stattfindet, die aber, wie wir auch schon in unserer I. Mitteilung zeigten, zu sehr niedrigmolekularen Produkten führt. Da das Chinon bei der Stabilisierung durch das Styrol hydriert wird, kann man erwarten, daß in Analogie zu den von Dimroth bei anderen Dehydrierungen durch Chinone gefundenen Verhältnissen³⁾ eine Beziehung zwischen der stabilisierenden Wirkung verschiedener Chinone und ihrer Affinität zu Wasserstoff vorhanden ist. Es wird untersucht werden, ob ein Zusammenhang zwischen dem Oxydationspotential verschiedener Chinone und der Kettenlänge der bei ihrer Gegenwart entstehenden Polymerisate besteht.

Schließlich sind wir der Meinung, daß durch unsere Versuche die Notwendigkeit der Aktivierung einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung im Styrol für das Eintreten der Polymerisation zumindest sehr wahrscheinlich gemacht wird. Auf diesen Umstand wies schon die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus polymerisierendem Styrol und Tetrachlorkohlenstoff hin⁴⁾.

179. Franz Adickes und Veronika Krawczyk: Zur Kenntnis der Umesterungsreaktion bei Carbonsäureestern (II. Mittell.).

[Aus d. Physiol.-chem. Institut d. Militärärztlichen Akademie, Berlin.]

(Eingegangen am 2. Juli 1941.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß die Umesterungsreaktion von Carbonsäureestern überraschend stark von der Konstitution der Ester beeinflußt wird. So erfolgte bei gewissen Estern der Austausch selbst von in der „Haftfestigkeit“ so ähnlichen Alkoxylen wie Äthoxyl und Methoxyl

³⁾ O. Dimroth, *Angew. Chem.* **46**, 571 [1933].

⁴⁾ J. W. Breitenbach u. A. Maschin, *Ztschr. physik. Chem. (A)* **187**, 175 [1940].

¹⁾ B. **70**, 2119 [1937].