

0.5 g dieses Alkohols lieferten bei der Chromsäure-Schwefelsäure-Oxydation ein Keton, dessen Semicarbazon, aus Essigester-Benzin wiederholt umkrystallisiert, den Schmp. 120—122° zeigte. Mit Oxalsäure und Wasser in der Hitze zersetzt, trat der typische Geruch nach einem Methylketon auf. Mit dem Semicarbazon des Methylhexylketons (Schmp. 123—124°) gab es keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Oxydation von 0.6 g des Alkohols mit einer 1-proz. Kaliumpermanganatlösung bei 30—40° gab eine Säure, deren Siedepunkt das Thermometer wegen zu geringer Substanzmenge nur ungenau anzeigen konnte. Das Amid, aus Benzin umkrystallisiert, vom Schmp. 96—98° gab mit *n*-Capronamid (Schmp. 100°) einen Mischschmelzpunkt von 96—100°.

Die Menge des Semicarbazons wie auch die des Säureamides reichten zur Analyse leider nicht aus. Mit ziemlicher Sicherheit kann man wohl annehmen, daß es sich bei diesem sekundären Alkohol um Methylhexylcarbinol handelt.

71. Johann Wolfgang Breitenbach und Hedwig Leopoldine Breitenbach: Über den Einfluß von Wasserstoffacceptoren auf die Polymerisation von Vinylderivaten.

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

(Eingegangen am 9. März 1942.)

Gelegentlich einer systematischen Betrachtung der Wärmepolymerisation des Styrols¹⁾ wurde schon die Möglichkeit erwogen, daß die Primär-Reaktion in der Aktivierung einer Kohlenstoff-Wasserstoffbindung des monomeren Styrols besteht. Versuche über die Styrolpolymerisation in Gegenwart von *p*-Benzochinon²⁾ zeigten, daß diese Frage einer experimentellen Behandlung zugänglich ist. Das Chinon verzögert nämlich die Polymerisation, setzt das mittlere Molekulargewicht der Polymerisate herab und wird dabei zur Hydrochinonstufe reduziert. Eine Untersuchung der Einwirkung einer Reihe von verschiedenen Chinonen mit systematisch abgestuften Oxydationspotentialen auf die Wärmepolymerisation des Styrols³⁾ machte es wahrscheinlich, daß tatsächlich das charakteristische Merkmal dieser Polymerisation die Lockerung eines Wasserstoffatoms des monomeren Styrols ist. Es konnte nämlich gezeigt werden, daß ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Oxydationspotential der Chinone einerseits und der Polymerisationsgeschwindigkeit und der mittleren Kettenlänge der bei ihrer Gegenwart erhaltenen Polymerisate andererseits besteht. Eine kinetische Analyse ergab, daß die Geschwindigkeit, mit der das Chinon in den Polymerisationsvorgang eingreift, in derselben quantitativen Beziehung zu seinem Oxydationspotential steht, die von O. Dimroth⁴⁾ schon für eine Reihe anderer Dehydrierungsreaktionen gefunden wurde.

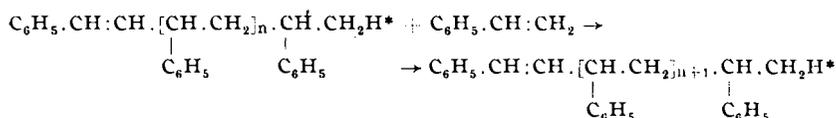
¹⁾ J. W. Breitenbach, *Monatsh. Chem.* **71**, 275 [1938].

²⁾ J. W. Breitenbach, A. Springer u. K. Horeischy, *B.* **71**, 1438 [1938]; J. W. Breitenbach u. K. Horeischy, *B.* **74**, 1386 [1941].

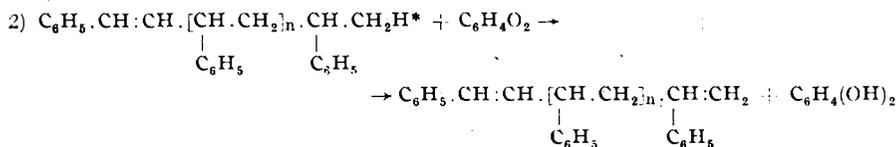
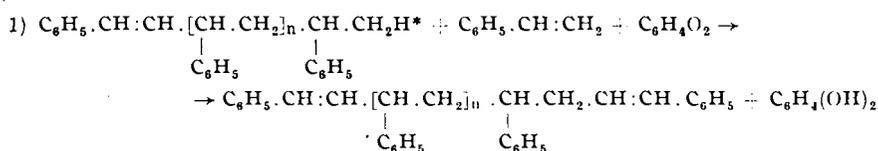
³⁾ J. W. Breitenbach u. H. L. Breitenbach, *Ztschr. physik. Chem. Abt. A*, im Druck.

⁴⁾ *Angew. Chem.* **46**, 571 [1933]; **51**, 404 [1938].

Die typische Polymerisationsreaktion, nämlich die Wachstumsreaktion, bei welcher unter Aufrechterhaltung des aktivierten Zustandes eine monomere Molekel an die aktivierte Kette addiert wird, wurde folgendermaßen formuliert:



Für die Stabilisierung durch das Chinon ergab sich aus den Versuchen noch kein bestimmter Mechanismus. Die folgenden beiden Reaktionen wurden zur Diskussion gestellt.



Sie sollen ein Ausdruck für die Tatsache sein, daß durch das Chinon ein Abbruch des Wachstums durch Dehydrierung erfolgt. Diese Deutung des Chinoneffektes scheint uns die einfachste und wahrscheinlichste zu sein. Will man den von anderer Seite⁵⁾ aufgestellten Radikalkettenmechanismus aufrechterhalten, bei welchem die Träger der Wachstumsreaktion dreiwertige Kohlenstoffatome (freie Radikale) sind und bei dem nur Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen gelöst und wieder geschlossen werden, so muß man annehmen, daß die freien Radikale mit Chinon unter Bildung von Hydrochinon reagieren können⁶⁾. Um diese Frage zu klären, werden Versuche über das Verhalten freier Radikale gegen Chinon in Lösung angestellt werden.

Wir untersuchen z. Zt. einerseits die Einwirkung verschiedener weiterer Wasserstoffacceptoren auf die Wärmepolymerisation von Styrol und anderen Vinylderivaten; dabei konnte bereits u. a. festgestellt werden, daß auch Selen eine Polymerisationsverzögerung bewirkt, unter Bildung niedrig molekularer Polystyrole und unter Entwicklung von Selenwasserstoff. Andererseits ergibt sich aber auch die Frage, ob der Chinoneffekt auf die

⁵⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organ. Verbindungen, Verlag Springer, Berlin 1932; G. V. Schulze u. E. Husemann, Ztschr. physik. Chem. Abt. B **34**, 187 [1936]; P. J. Flory, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 241 [1937].

⁶⁾ Von A. Sippel (Dissertat. Würzburg 1931) wurde bei der Einwirkung von Triphenylmethyl auf Benzochinon neben der Bildung des Bis-triphenylmethylhydrochinonäthers tatsächlich auch Chinhydrinbildung beobachtet.

Polymerisation bei thermischer Anregung beschränkt ist oder ob er auch bei der auf anderem Wege hervorgerufenen Polymerisation auftritt.

Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Versuche sollen diese Frage für die durch Benzoylperoxyd angeregte Polymerisation des Styrols und der ungesättigten Ester Methylacrylat, Methylmethacrylat und Vinylacetat klären. Bei den ungesättigten Estern kommt eine Untersuchung der rein thermischen Polymerisation vorläufig nicht in Frage, da diese entweder überhaupt nicht oder nur sehr langsam verläuft.

Als Chinon wurde Chloranil verwendet, das sich bei der Wärmepolymerisation des Styrols für starke Einwirkung als besonders brauchbar gezeigt hatte; wie noch unveröffentlichte Versuche zeigen, wird Chloranil bei der Wärmepolymerisation des Styrols weitgehend in Tetrachlorhydrochinon verwandelt. Die Versuche wurden bei 50° ausgeführt. Es wurde bei den verschiedenen monomeren Stoffen das gleiche molare Konzentrationsverhältnis eingehalten, und zwar wurden auf 1 Mol. Monomeres 1×10^{-2} Mol. Benzoylperoxyd und 1×10^{-3} Mol. Chloranil angewandt.

Die erste Versuchsreihe wurde mit Styrol ausgeführt und bestand aus einem Versuch mit Styrol und Benzoylperoxyd allein, einem zweiten mit Styrol und Chloranil allein und einem dritten mit allen drei Stoffen zusammen. Außerdem wurde noch ein Versuch mit Benzoylperoxyd und Chloranil bei den gleichen Konzentrationsverhältnissen mit reinem Toluol angesetzt, um zu sehen, ob die beiden Stoffe unter den gewählten Bedingungen ohne Anwesenheit von Styrol aufeinander einwirken. Die Versuchsdauer betrug 5 Stunden. Der Polymerisationsumsatz wurde durch Ausfällen des Polymeren mit Methanol gravimetrisch, der Chloranilumsatz colorimetrisch bestimmt. Die Grundviscosität⁷⁾ der Polymeren, als Maß für die mittlere Kettenlänge, wurde in einem Ostwaldschen Viscosimeter in Toluollösung ermittelt.

Tafel 1.

Polymerisation des Styrols (St) bei Gegenwart von Benzoylperoxyd (Bp) und Chloranil (Ch) im molaren Verhältnis $1 : 10^{-2} : 10^{-3}$.

Reaktionstemp. 50°. Reaktionsdauer 5 Stunden.

| Reaktionsgemisch | Polymerisationsumsatz in % | Grundviscosität der Polymeren | Chloranilumsatz in % |
|--------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------|
| St + Bp | 9.7 | 5.0×10^{-2} | --- |
| St + Bp + Ch | 0.2 | 0.6×10^{-2} | 80 |
| St + Ch | 0 | --- | 0 |

Die Farbe der Lösung des Benzoylperoxyds und Chloranils in Toluol war nach der gleichen Reaktionsdauer unverändert; die bei Gegenwart von Styrol beobachtete Entfärbung wird also, genau wie bei der Wärmepolymerisation, durch das polymerisierende Styrol hervorgerufen.

⁷⁾ Das ist $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\tau_{r-pcz.}}{c}$ ($\tau_{r-pcz.}$ = spezif. Viscosität der Lösung, c = Konzentration des Polymeren in g/l); vergl. A. Matthes, Angew. Chem. **54**, 517 [1941].

Die Versuche zeigen, daß der für die Wärmepolymerisation des Styrols gefundene Chinoneffekt, d. i. die Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit und der mittleren Kettenlänge der gebildeten Polymeren, auch bei der durch Benzoylperoxyd hervorgerufenen Polymerisation vorhanden ist. Ein Versuch, der unter den gleichen Bedingungen 16 Stdn. lief, ergab eine vollständige Entfärbung; die Polymerisation hatte bei diesem Versuch schon ein beträchtliches Ausmaß erreicht. Da man mit großer Sicherheit annehmen kann, daß auch hier das Chloranil zur Hydrochinonstufe reduziert wird, ist damit gezeigt, daß die Tetrachlorhydrochinonderivate unter den gewählten Bedingungen von Benzoylperoxyd nicht oxidiert werden und auch keinen Einfluß auf die Polymerisation haben. Man kann also durch die mit Benzoylperoxyd ausgelöste Polymerisation von Styrol ein Chinon zur Hydrochinonstufe reduzieren.

Bei den ungesättigten Estern wurde je ein Versuch nur mit Benzoylperoxyd und einer mit Benzoylperoxyd und Chloranil ausgeführt. Das Polymere wurde mit Petroläther ausgefällt, die Grundviscosität der Polymeren in Chloroformlösung bestimmt.

Im Unterschied zum Styrol trat hier bei keinem Versuch mit Chloranilzusatz eine Aufhellung der Farbe ein. Bei Methylacrylat und noch mehr beim Vinylacetat wurde dagegen eine deutliche Farbvertiefung beobachtet. Die Erklärung dafür ist wahrscheinlich folgende: Die Lösungen des Chloranils in den ungesättigten Estern sind bedeutend weniger intensiv gefärbt als die

Tafel 2.

Polymerisation des Methylacrylats, Methylmethacrylats und Vinylacetats bei Gegenwart von Benzoylperoxyd (Bp) und Chloranil (Ch) im molaren Verhältnis 1:10⁻²:10⁻³ bei 50°.

| Monomeres | Zusatz | Reaktionsdauer in Stdn. | Polymerisationsumsatz in % | Grundviscosität der Polymeren |
|-----------------------------|---------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Methylacrylat | Bp | 0.5 *) | — | 3.4×10^{-1} |
| | Bp + Ch | 3 | 3.5 | 0.7×10^{-1} |
| Methylmethacrylat | Bp | 1 | 25 | 1.8×10^{-1} |
| | Bp + Ch | 3 | 3.4 | 0.46×10^{-1} |
| Vinylacetat | Bp | 1 | 40 | 0.67×10^{-1} |
| | Bp + Ch | 3 | 0 **) | — |

*) Nach dieser Zeit trat eine Explosion ein; der Inhalt des Reaktionsgefäßes war eine hochviscose Gallerte; eine Umsatzbestimmung wurde nicht vorgenommen.

**) Mit Petroläther wurde keine Fällung erhalten; es ist aber durchaus möglich, daß ganz niedrig molekulare, lösliche Polymere entstanden sind.

in Styrol. Zwischen den Estern und Chloranil werden also im Unterschied zum Styrol keine farbvertiefenden Molekülverbindungen gebildet. Durch das bei der Reaktion gebildete Tetrachlorhydrochinon wird durch Chinhydronbildung mit dem unveränderten Chloranil ebenfalls eine Farbvertiefung hervorgerufen, die bei der hellgefärbten Lösung im Ester viel stärker ins

Gewicht fällt als bei der vom Anfang an sehr tief gefärbten Lösung im Styrol, bei der überdies auch die Chinhydronbildung rein massenwirkungsmäßig stark zurückgedrängt sein kann. Der Chinonumsatz wird noch quantitativ zu erfassen versucht.

Die Versuche mit den Estern haben allerdings nicht die gleiche quantitative Zuverlässigkeit wie die Styrolversuche. Es war nämlich nicht möglich, jene Stoffe mit Bestimmtheit in dem gleich hohen Reinheitsgrad zu verwenden wie das Styrol — wir können aber doch mit Gewißheit sagen, daß auch hier der Chinoneffekt auftritt.

Von anderer Seite wurden schon kinetische Untersuchungen an der durch Benzoylperoxyd beschleunigten Polymerisation des Styrols⁸⁾, Methylmethacrylats⁹⁾ und Vinylacetats¹⁰⁾ ausgeführt. Es wurden auch in allen Fällen bestimmte Reaktionsmechanismen entwickelt. Beim gegenwärtigen Stand der Dinge scheint es uns noch verfrüht, im einzelnen zu zeigen, welche Folgerungen sich aus unseren Versuchen für diese Mechanismen ergeben. Durch die Ermittlung der Zusammensetzung der bei Gegenwart von Chloranil entstehenden niedrig molekularen Polymerisate werden wir jedenfalls nähere Aufschlüsse über den Chemismus der Benzoylperoxydbeschleunigung erhalten.

Bei den von uns bis jetzt untersuchten Polymerisationen von organischen Substanzen zu hochpolymeren Produkten scheint uns das Vorliegen einer Polymerisation unter Wasserstofflockerung möglich zu sein. Sollte dieser Polymerisationsschemismus auch für die photochemisch angeregte Polymerisation zutreffen, so würde sich eine Möglichkeit zur Erklärung der hier beobachteten stabilisierenden Wirkung des Sauerstoffs¹¹⁾ ergeben. Man müßte annehmen, daß unter diesen Bedingungen auch durch molekularen Sauerstoff (oder durch die von diesem mit der ungesättigten Verbindung primär gebildeten Moloxyde) eine stabilisierende Dehydrierung der wachsenden Kette erfolgt.

Hrn. Prof. Dr. L. Ebert danken wir für die Förderung unserer Arbeit. Die monomeren Produkte wurden uns in dankenswerter Weise von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Hauptlaboratorium Ludwigshafen am Rhein, zur Verfügung gestellt.

⁸⁾ G. V. Schulz u. E. Husemann, Ztschr. physik. Chem. Abt. B **39**, 246 [1938].

⁹⁾ R. G. W. Norrish u. E. F. Brookman, Proceed. Roy. Soc. [London], Ser. A **171**, 147 [1939]; G. V. Schulz u. F. Blaschke, Ztschr. physik. Chem. Abt. B **51**, 75 [1942].

¹⁰⁾ A. C. Cuthbertson, G. Gee u. E. K. Rideal, Proceed. Roy. Soc. [London], Ser. A **170**, 300 [1939]; S. Kamenskaja u. S. Medwedew, Acta physicochim. URSS **13**, 565 [1940].

¹¹⁾ Methylacrylat: H. W. Melville, Proceed. Roy. Soc. [London], Ser. A **167**, 99 [1938]; Methylmethacrylat: H. W. Melville, Proceed. Roy. Soc. [London], Ser. A **163**, 511 [1937]; Vinylacetat: N. S. Taylor u. A. A. Vernon, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2527 [1931]; H. Staudinger u. A. Schwalbach, A. **488**, 8 [1931].