

im Eisschrank wird die Lösung von dem Öl abgegossen, 2-mal mit je 15 ccm Äther tüchtig durchgeknetet und wiederum abgegossen. Jetzt werden 40 ccm Wasser zugesetzt. Das Öl entfärbt sich langsam und erstarrt nach einigen Stunden vollkommen krystallin. Das salzsaure Ketimid wird mit  $n/10$ -Natronlauge neutralisiert, so daß die Lösung nicht mehr gegen Kongo, sondern nur gegen Lackmus sauer reagiert, wobei die Krystalle wieder amorph werden (freies Ketimid). Man setzt 20 ccm 20-proz. Schwefelsäure zu und erwärmt kurz auf dem Wasserbad, wobei das schwefelsaure Salz des Ketimids auskrystallisiert. Das isolierte Salz wird mit der 200-fachen Menge Wasser  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Beim Erkalten krystallisiert das Keton aus (0.7 g). Schmp. 163—164°. Es wird in 16 ccm Alkohol heiß gelöst und 16 ccm warmes Wasser zugesetzt, dann im Eisschrank aufbewahrt. Erhalten 0.45 g vom Schmp. 169°. Der Mischschmelzpunkt mit der aus Sophoricosid wie oben dargestellten Verbindung zeigt keine Erniedrigung.

Methoxylbestimmung: 0.1202 g Sbst.: 0.2780 g AgJ.

$C_{17}H_{18}O_5$  (302.14). Ber. 3CH<sub>3</sub>O 30.86. Gef. CH<sub>3</sub>O 30.56.

Methylierung des Genisteins mit Dimethylsulfat in der Kälte.  
5.7.4'-Trimethoxy-isoflavon,  $C_{15}H_7O_3$  (OCH<sub>3</sub>) (312.05).

2 g Genistein werden mit Dimethylsulfat und wenig Wasser zu einem Teig verrührt, dann tropfenweise unter ständigem Schütteln 32 ccm 10-proz. Natronlauge zugesetzt. Nach 2-tägigem Stehenlassen wird der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt, zunächst mit 3-proz. Natronlauge dann mit Wasser alkoholfrei gewaschen, und aus 20 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert (0.6 g). Nach weiteren zwei Umlösungen aus heißem Alkohol ist der Schmp. 158—159°.

Methoxylbestimmung: 2.210 mg Sbst.: 4.570 mg AgJ.

$C_{15}H_{11}O_3$  (312.05). Ber. 3CH<sub>3</sub>O 29.8. Gef. CH<sub>3</sub>O 28.1.

Der Wissenschaftlichen Gesellschaft Széchenyi danken wir bestens für die Bereitstellung von Mitteln.

#### 41. Johann Wolfgang Breitenbach und Vilma Taglieber: Zur Kenntnis der durch Benzoylperoxyd bewirkten Polymerisation von Vinylderivaten.

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

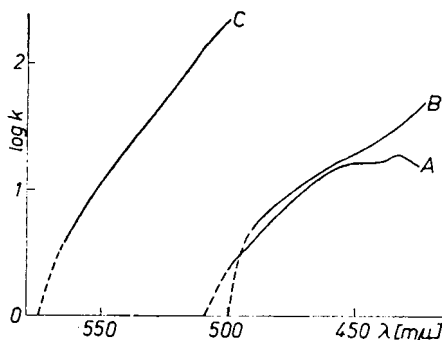
(Eingegangen am 7. Januar 1943.)

Die Beobachtung, daß die Chinone nicht nur die rein thermische, sondern auch die durch Benzoylperoxyd angeregte Polymerisation verzögern<sup>1)</sup>, eröffnet neuartige Möglichkeiten zur Aufklärung des Chemismus der Polymerisationsbeeinflussung durch Peroxyde. Grundsätzlich wichtig erschien uns zunächst die Frage, ob es sich bei der Peroxydeinwirkung um eine echte Katalyse handle, oder ob das Peroxyd durch seine beschleunigende Wirkung verbraucht würde. Wir haben diese Frage in der vorliegenden Arbeit am Styrol<sup>2)</sup> zu klären versucht, da wir bei diesem Stoff am leichtesten gut re-

<sup>1)</sup> J. W. Breitenbach u. H. I. Breitenbach, B. 75, 505 [1942].

<sup>2)</sup> Das Styrol wurde, wie für die früheren Versuche, in dankenswerter Weise von der I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen zur Verfügung gestellt.

produzierbare kinetische Ergebnisse erhalten. Als Chinon verwandten wir Chloranil<sup>3)</sup>, das aus verschiedenen Gründen für diesen Zweck besonders brauchbar ist. Einmal reagiert es dank seines hohen Oxydationspotentials<sup>4)</sup> verhältnismäßig rasch mit den wachsenden Polystyrolketten, dann ist es auch in der farblosen Hydrochinonstufe infolge seines hohen Chlorgehalts qualitativ und quantitativ leicht bestimmbar, und schließlich ist der Extinktionskoeffizient der Chloranil-Styrol-Lösungen bedeutend größer als der der meisten anderen Benzochinonderivate. Das ermöglicht eine colorimetrische Bestimmung schon bei geringer Schichtdicke, also mit kleinen Mengen Lösung. Abbild. 1 zeigt den größenordnungsmäßigen Unterschied der Extinktionskoeffizienten der Chloranil- und Benzochinonlösungen.



Abbild. 1.

Lichtabsorption von Benzochinon- und Chloranil-Lösungen.

- A: Benzochinon in Toluol (0.018—0.024 Mol/l)
- B: Benzochinon in Styrol (0.0081—0.016 Mol/l)
- C: Chloranil in Styrol (0.0018—0.018 Mol/l)

Als Ordinate ist der Logarithmus des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten aufgetragen.

Wie schon früher gezeigt wurde, liegt der polymerisationsverzögernden Wirkung der Chinone eine chemische Reaktion zwischen diesen und der wachsenden Kette zugrunde, bei der die Kette ihre Wachstumsfähigkeit verliert und das Chinon in die Hydrochinonstufe übergeführt wird. Nun ist es wohl sehr unwahrscheinlich, daß zur Desaktivierung einer wachsenden Kette mehr als eine Chinonmolekel notwendig ist, oder, mit anderen Worten, daß eine wachsende Kette mehr als eine Molekel Chinon umsetzen kann. Daher wäre für den Fall, daß das Benzoylperoxyd durch die Anregung der Polymerisation chemisch verbraucht wird, offenbar eine einfache stöchiometrische Beziehung zwischen Chinon- und Peroxydumsatz zu erwarten, im Falle einer katalytischen Wirkung des Peroxyds aber nicht. Tafel 1 zeigt das Ergebnis des ersten Versuchs.

<sup>3)</sup> Für die lebenswürdige Überlassung einer größeren Menge Chloranil sind wir Hrn. Dir. Dr. W. Reppe, Ludwigshafen, zu besonderem Dank verpflichtet.

<sup>4)</sup> J. W. Breitenbach u. H. L. Breitenbach, Ztschr. physik. Chem., [A] **190**, 361 [1942].

Tafel 1.

Chloranilkonzentration während der durch Benzoylperoxyd angeregten Styrolpolymerisation bei 50°.  $2.88 \times 10^{-3}$  Mole Benzoylperoxyd und  $8.59 \times 10^{-3}$  Mole Chloranil auf 1 Mol Styrol.

Reaktionsdauer Stdn.	Mole Chloranil/Mol Styrol
0	$8.59 \times 10^{-3}$
15.3	$1.62 \times 10^{-3}$
16.3	$1.04 \times 10^{-3}$
17.3	$0.895 \times 10^{-3}$
18.3	$0.75 \times 10^{-3}$
23.3	$0.07 \times 10^{-3}$
39.2	0.0

Die Konzentration des Chloranils wurde colorimetrisch mit dem Universal-Colorimeter nach B. Lange in Mikrocüvetten, Schichtdicke = 1 mm, unter Verwendung eines Schottschen Filters BG 5 bestimmt. Man sieht, daß der Chloranilumsatz keineswegs nach Umsatz der dem Benzoylperoxyd äquivalenten Menge ( $2.88 \times 10^{-3}$  Mol/Mol Styrol) zum Stillstand kommt, sondern es wird das gesamte vorhandene Chloranil, in diesem Fall ein dreifacher Überschuß, verbraucht.

Die katalytische Wirkung des Peroxyds, die damit schon angedeutet ist, ergab sich noch viel deutlicher, als wir in einem weiteren Versuch wieder bei 50° mit  $4.5 \times 10^{-3}$  Molen Benzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol eine 23-fache Menge Chloranil zusetzten (hier war natürlich während des größten Teils der Reaktion ungelöstes Chloranil als Bodenkörper vorhanden), und diese in 78 Stdn. vollständig umgesetzt wurde. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß ohne Benzoylperoxydzusatz, entsprechend der geringen Geschwindigkeit der thermischen Polymerisation bei 50°, nur ein äußerst geringer Chloranilumsatz, z. B. bei einer Ausgangskonzentration von  $2 \times 10^{-3}$  Molen Chloranil/Mol Styrol  $2 \times 10^{-4}$  Mole/Mol Styrol in 100 Stdn., beobachtet wird. Im Gegensatz zur rein thermischen Polymerisation, wo stets ein Teil des umgesetzten Chloranils als Tetrachlorhydrochinon<sup>5)</sup> gefunden wurde, konnte bei den mit Benzoylperoxyd katalysierten Versuchen niemals Tetrachlorhydrochinon nachgewiesen werden. Auch sein Auftreten als Zwischenprodukt ist unwahrscheinlich, weil sonst merkliche Mengen Peroxyd zu seiner Oxydation verbraucht werden müßten.

Über die bei Gegenwart von Peroxyd und Chloranil stattfindende Polymerisation geben die folgenden Versuche Aufschluß.

Tafel 2.

Polymerisation bei 50°.  $2.92 \times 10^{-2}$  Mole Benzoylperoxyd und  $8.88 \times 10^{-3}$  Mole Chloranil auf 1 Mol Styrol.

Reaktionsdauer Stdn.	Chloranil Mol./Mol. Styrol	Polymerisat % des Reaktionsgemisches	Chlorgehalt des Polymerisats %
0	$8.88 \times 10^{-3}$	—	—
4.5	$0.77 \times 10^{-3}$	2.46	35.05
5	$0.46 \times 10^{-3}$	2.78	34.65
5.5	$0.172 \times 10^{-3}$	2.93	35.45
7.5	0	5.78	—

<sup>5)</sup> J. W. Breitenbach u. H. Schneider, unveröffentlichte Versuche.

Die Polymerisate wurden aus der Reaktionsmischung durch Methanol gefällt, durch 2-maliges Umfällen mit Methanol aus Benzollösung gereinigt und im Vak. bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie enthalten annähernd das gesamte umgesetzte Chloranil chemisch gebunden. Es handelt sich um sehr niedrig molekulare Polymerisate; nach einigen vorläufigen Bestimmungen liegt ihr Durchschnitts-Mol.-Gew. bei ungefähr 400. Zum Unterschied von den bei der thermischen Styrolpolymerisation bei Gegenwart von Chloranil erhaltenen Produkten<sup>5)</sup> sind sie vollständig durch Methanol fällbar. Der hohe Polymerisationsumsatz nach 7.5 Stdn. läßt erkennen, daß hier, d. h. nach dem das Chloranil vollständig umgesetzt war, schon hochpolymere Produkte entstanden sind.

Die mitgeteilten Versuche ließen noch die Möglichkeit offen, daß durch das Benzoylperoxyd eine Reaktion zwischen Chloranil und Styrol katalysiert wird, die mit dem Polymerisationsabbruch durch das Chloranil nichts zu tun hat, und daß man also aus dem katalytischen Charakter dieser Wirkung nicht auf einen solchen der Polymerisationsbeschleunigung schließen dürfe. Auf präparativem Wege ist eine Entscheidung darüber schwierig, da die Polymerisate zu niedrig molekular sind, um eine einfache Abtrennung anderer niedrig molekularer Reaktionsprodukte möglich erscheinen zu lassen. Wir versuchten diese Frage auf kinetischem Wege zu lösen.

Wie man nämlich leicht einsieht, ist beim Verbrauch des Chloranils durch eine Reaktion, die nichts mit dem Polymerisationsabbruch zu tun hat, für seinen Umsatz ein Zeitgesetz erster Ordnung zu erwarten, also eine von der Chloranilkonzentration unabhängige Halbwertszeit des Umsatzes.

Für den anderen Fall, daß das Chloranil nämlich durch eine Abbruchsreaktion mit den wachsenden Ketten verbraucht wird, können wir auch ohne nähere Kenntnis des Mechanismus der Peroxydbeschleunigung folgendes sagen<sup>6)</sup>: Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist in diesem Falle

$$-\frac{dc_{\text{CH}}}{dt} = k'_s c_{\text{CH}} c^\times \quad (1)$$

wo  $c_{\text{CH}}$  die Konzentration des Chloranils und  $c^\times$  die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten ist.  $c^\times$  ist gegeben durch gleiche Geschwindigkeit des Start- und Abbruchvorganges. Die Startgeschwindigkeit können wir, wenn wir das Peroxyd als echten Katalysator betrachten, für eine bestimmte Peroxydkonzentration als Konstante behandeln. Wir müssen nur bedenken, daß für den Fall, daß sich der eigentliche Katalysator aus dem Peroxyd und dem Styrol erst mit meßbarer Geschwindigkeit bildet, die Startgeschwindigkeit zu Beginn Null ist und erst nach einer gewissen Zeit ihren konstanten Wert

$$+\frac{dc^\times}{dt} = k_1 \quad (2)$$

erreicht.

Die Geschwindigkeit der Abbruchsreaktion ist gegeben durch

$$-\frac{dc^\times}{dt} = k_s c^\times + k'_s c^\times c_{\text{CH}} \quad (3)$$

<sup>6)</sup> Zur kinetischen Nomenklatur vergl. J. W. Breitenbach u. H. L. Breitenbach, Ztschr. physik. Chem., [A] 190, 361 [1942].

wobei das  $k_3$  auch eine eventuelle Abbruchswirkung des Peroxyds, die durch das Auftreten kürzerkettiger Polymerisate bei der Peroxydkatalyse gegenüber der thermischen Polymerisation nahegelegt wird, einschließt.

Die letzten beiden Gleichungen liefern

$$c^{\times} = \frac{k_1}{k_3 + k'_3 c_{CH}} \quad (4)$$

für die Umsetzungsgeschwindigkeit des Chinons ergibt sich also

$$-\frac{dc_{CH}}{dt} = \frac{k_1 k'_3 c_{CH}}{k_3 + k'_3 c_{CH}} \quad (5)$$

und daraus für die Halbwertszeit des Chinonumsatzes

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_1} c_{CH,0} + \frac{k_3}{k_1 k'_3} \ln 2 \quad (6)$$

ohne Berücksichtigung der schon erwähnten Möglichkeit einer Induktionsperiode.  $c_{CH,0}$  ist die Anfangskonzentration des Chinons. Es muß also hier die Halbwertszeit mit steigender Chinonkonzentration zunehmen.

Die kinetischen Versuche unternahmen wir, um den katalytischen Charakter möglichst in den Vordergrund treten zu lassen, mit einer sehr geringen Peroxydkonzentration, nämlich  $5 \times 10^{-4}$  Mole auf 1 Mol Styrol. Es wurde außerdem zum Unterschied von den bisher mitgeteilten Versuchen unter völligem Luftausschluß gearbeitet, da uns bei dieser geringen Peroxydkonzentration eine Störung durch den Luftsauerstoff möglich schien.

Die Proben wurden nach einer bestimmten Reaktionsdauer aus dem Thermostaten genommen und die Extinktion, wie früher angegeben, gemessen.

Tafel 3.

Chloranilumsatz (dargestellt durch die jeweilige Extinktion) bei der durch Benzoylperoxyd angeregten Styrolpolymerisation bei 50°.  $5 \times 10^{-4}$  Mole Benzoylperoxyd und: 1)  $1.25 \times 10^{-3}$ ; 2)  $2.5 \times 10^{-3}$ ; 3)  $5.10^{-3}$  Mole Chloranil auf 1 Mol Styrol.

Reaktionsdauer Stdn.	Extinktion		
	1	2	3
0	0.433	0.638	0.782
1.5	0.431	---	---
3	0.436	0.635	---
6	0.432	0.620	0.780
9	0.412	0.618	---
12	0.384	0.604	0.770
21	0.294	---	---
24	---	0.530	0.734
30.1	0.225	---	---
36	0.104	0.380	0.668
48		0.198	0.547
60		0.020	---
70.2			0.207
85			0.003

Die Halbwertsextraktionen für 1, 2 und 3 sind 0.265, 0.433 und 0.638; damit ergeben sich die Halbwertszeiten zu 23.5, 32 und 39 Stunden. Sie nehmen also mit steigender Konzentration zu. Damit ist es sehr wahrscheinlich gemacht, daß das Chloranil tatsächlich durch die katalytisch angeregte Polymerisation und nicht durch eine Nebenreaktion verbraucht wird. Unsere Versuche deuten außerdem auf eine Induktionsperiode hin, doch wird dieser Befund noch durch weitergehende Versuche überprüft.

Nachdem so gezeigt ist, daß die bei Gegenwart von Peroxyd und Chloranil erhaltenen Produkte mit großer Wahrscheinlichkeit vollständig als durch den Polymerisationsprozeß gebildet, betrachtet werden können, verspricht auch ihre chemische Untersuchung weitere Aufschlüsse über den Polymerisationsmechanismus. Wir haben zunächst Elementaranalysen ausgeführt und teilen als typisch die des nach 5.5-stdg. Reaktionsdauer erhaltenen Polymerisats aus Tafel 2 mit:

C 52.60%, H 3.06%, Cl 35.45%.

Aus dem Chlorgehalt, der aus eingebautem Chloranil stammt, berechnet sich ein Sauerstoffgehalt von 8.00%. Es bleibt gegen 100 noch eine Differenz von 0.89%. Wenn man diese Differenz ganz auf Sauerstoffgehalt, hervorgerufen durch chemisch gebundenes Peroxyd, zurückführt, so würde das den äußerst geringen Peroxydumsatz von 1.6% bedeuten. Dieser geringe Umsatz kann zwanglos durch eine Abbruchwirkung des Peroxyds, auf deren Möglichkeit wir schon früher hingewiesen haben, erklärt werden. Die durch katalytische Wirkung des Peroxyds erzeugten wachsenden Styrolketten können also außer durch die Abbruchsreaktion mit dem Chloranil auch noch durch eine zweite, allerdings viel langsamer verlaufende Abbruchsreaktion mit dem Peroxyd desaktiviert werden. Daneben ist natürlich auch als dritte noch, wieder mit viel geringerer Geschwindigkeit, die thermische Abbruchsreaktion vorhanden.

Man kann erwarten, daß ohne Chinonzusatz, wenn also neben der Abbruchwirkung des Peroxyds nur der viel langsamere thermische Abbruch stattfindet, der Peroxydumsatz viel größer wird. Allerdings entstehen dann wegen der — im Vergleich zum Chinoneffekt — geringeren Absolutgeschwindigkeit der Abbruchsreaktion bedeutend längere Ketten, d. h. der Sauerstoffgehalt der Polymerisate wird wieder sehr gering sein. Wir haben daher versucht, direkt den Peroxydumsatz jodometrisch zu bestimmen, ähnlich wie das von S. Kamenskaja und S. Medwedew<sup>7)</sup> bei der Polymerisation des Vinylacetats geschehen ist. Allerdings war eine Titration in Gegenwart des Monomeren und Polymeren im Gegensatz zu den Angaben dieser Autoren nicht möglich. Hierzu haben wir vielmehr nach der Polymerisation das Polymere mit Methanol ausgefällt, das Filtrat vorsichtig eingedampft, sodann den Rückstand mit Aceton aufgenommen und nach H. Gelissen und P. H. Hermans<sup>8)</sup> titriert. Das gefällte Polymerisat wurde in Benzol gelöst, wieder gefällt und das im Filtrat enthaltene Peroxyd wieder titriert. Die Umfällung wurde wiederholt. Es war dann keine nennenswerte Menge Peroxyd mehr nachweisbar.

<sup>7)</sup> Acta physicochim. URSS **13**, 565 [1940].

<sup>8)</sup> B. **59**, 63 [1926].

Tafel 4.

Polymerisation mit  $2.53 \times 10^{-2}$  Molen Benzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol bei  $50^{\circ}$ .

Reaktionsdauer Stdn.	Styrolumsatz %	Peroxydumsatz %	Grundviscosität der Polymerisate
1	2.49	---	---
2.5	6.21	6.1	$3.4 \times 10^{-2}$
3.25	8.04	---	$3.4 \times 10^{-2}$
4.25	10.45	12.8	$3.4 \times 10^{-2}$

Es findet also in der Tat ein beträchtlicher Peroxydumsatz statt. Ein analytischer Nachweis des gefundenen Peroxyds wäre hier nur durch direkte Bestimmung des geringen Sauerstoffgehalts der Polymerisate möglich. In sehr eleganter Weise wurde der Einbau eines peroxydischen Katalysators aber von W. Kern und H. Kämmerer<sup>9)</sup> nachgewiesen, von deren Arbeit wir allerdings erst nach Fertigstellung der hier mitgeteilten Versuche Kenntnis erhielten. Kern und Kämmerer verwenden nämlich als Katalysator für die Styrolpolymerisation *p*-Brom-benzoylperoxyd und bestimmen nach sorgfältiger Reinigung der Polymerisate durch oftmalige Umfällung deren Bromgehalt. Da sich die Autoren auf dem Boden des von G. V. Schulz und E. Husemann<sup>10)</sup> entwickelten Polymerisationsmechanismus stellen, nehmen sie als einzige Wirkung des Peroxyds eine Beschleunigung der Startreaktion an, bei der auch der Einbau erfolgen soll und die also keine echte Katalyse wäre; der Kettenabbruch soll durch die gegenseitige Absättigung zweier wachsender Ketten erfolgen. Diese Auffassung kann durch die hier mitgeteilten Versuche als widerlegt gelten.

Hingegen wird von Kern und Kämmerer neben dem Einbau des Peroxyds in die Polymerisate auch noch die Bildung von *p*-Brom-benzoesäure beobachtet und wir möchten auf die folgende doppelte Analogie zu der Abbruchwirkung der Chinone bei der thermischen Polymerisation hinweisen: Beide Stoffe — Peroxyde und Chinone — werden zum Teil eingebaut; der Bildung des Hydrochinons aus dem Chinon entspricht die der Säure aus dem Peroxyd.

Um zu sehen, ob der von uns beobachtete Peroxydumsatz vollständig auf die Abbruchsreaktion zurückzuführen sei, oder ob daneben die schon von anderer Seite<sup>11)</sup> bei höherer Temperatur beobachtete Zersetzung des Peroxyds eine Rolle spielen kann, führten wir einige Versuche über seine Beständigkeit in Toluollösung aus.

Die Lösung, die ursprünglich völlig farblos war, färbte sich mit steigender Reaktionsdauer immer stärker gelb. Die in Spalte 3 angegebene Extinktion wurde in derselben Weise wie die der Chloranillösungen bestimmt. Der Peroxydumsatz ist hier um eine Größenordnung kleiner als unter gleichen Bedingungen im Styrol. Die Tatsache, daß die Peroxyd-Styrolmischungen

<sup>9)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **161**, 81 [1942].

<sup>10)</sup> Ztschr. physik. Chem., [B] **39**, 246 [1938].

<sup>11)</sup> H. Gelissen u. P. H. Hermans, B. **58**, 285 [1925]; 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**, 269 [1940]; D. J. Brown, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2657 [1940].

Tafel 5

Verhalten des Benzoylperoxyds in Toluollösung bei 50°.  $2.53 \times 10^{-2}$  Mole Peroxyd auf 1 Mol Toluol.

Reaktionsdauer Stdn.	Peroxydumsatz %	Extinktion
18.5	3.8	—
26.5	3.7	0.004
43.5	5.1	0.015
67.5	9.4	0.02
100	15.0	0.33

bei unseren Versuchen völlig farblos bleiben und auch die Peroxyd-Chloranil-Styrol-Mischungen nach Umsetzung des Chloranils völlig farblos werden, macht sehr wahrscheinlich, daß diese Zersetzung in Styrol nicht in merklichem Ausmaß stattfindet. Dagegen wird, wenn auch wohl nur in äußerst geringem Umfang, Styrol durch das Peroxyd oxydiert, da an praktisch vollständig durchpolymerisierten Präparaten, wo also der Geruch des Monostyrols nicht mehr stört, deutlich der Geruch von Benzaldehyd wahrnehmbar ist.

Um schließlich den Polymerisationsverlauf bei Gegenwart von Benzoylperoxyd in seinem ganzen Umfange kennen zu lernen, führten wir einige Versuche bis zu hohen Styrolumsätzen aus. Um den katalytischen Charakter in den Vordergrund zu stellen, wählten wir auch hier wieder eine kleine Peroxydkonzentration und arbeiteten unter Luftausschluß.

Tafel 6.

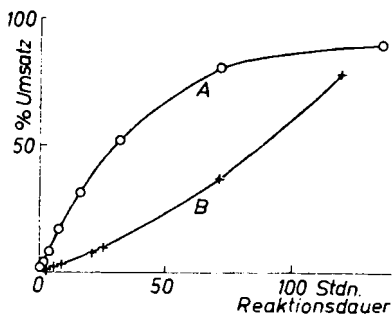
Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Benzoylperoxyd, bei 50° und 70°.  $5 \times 10^{-4}$  Mole Benzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol.

Polymerisations- temperatur	Reaktionsdauer Stdn.	Styrolumsatz %	Grundviscosität der Polymerisate
50	3	1.4	$1.8 \times 10^{-1}$
	6	2.6	$1.8 \times 10^{-1}$
	9	3.7	$1.6 \times 10^{-1}$
	21	8.3	$1.7 \times 10^{-1}$
	26	10.5	$1.6 \times 10^{-1}$
	71	37.1	$1.4 \times 10^{-1}$
	119	78.0	$2.4 \times 10^{-1}$
70	5	14.7	$0.9 \times 10^{-1}$
	24	69.2	$1.5 \times 10^{-1}$
	55	97	$2.0 \times 10^{-1}$

Die Ergebnisse sind in zweierlei Hinsicht bemerkenswert. Einmal zeigen die Versuche bei 50°, daß mit fortschreitender Polymerisation eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit eintritt. Wie ausdrücklich geprüft wurde, steigt unter den hier gewählten Bedingungen die Temperatur im Innern der Probe durch freiwerdende Reaktionswärme um weniger als um



0.2° über die Thermostatentemperatur; es scheidet also die Erklärung des Geschwindigkeitsanstiegs aus einem Temperaturanstieg aus. Das zeigt übrigens auch schon die Gegenüberstellung des hier beobachteten Polymerisationsverlaufes mit der von G. V. Schulz und E. Husemann<sup>10)</sup> bei 100° gemessenen thermischen Polymerisation.



Abbild. 2.

Polymerisationsverlauf bei thermischen und katalytischer Anregung.

A: thermisch bei 100.5°<sup>12)</sup>. —○—○—○—○—○—

B:  $5 \times 10^{-4}$  Mole Benzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol bei 50°. +—+—+—+—+

Obwohl die Anfangsgeschwindigkeit der thermischen Polymerisation — und damit auch die Geschwindigkeit der Wärmeentwicklung — rund viermal so groß ist, als die der katalysierten, verläuft die thermische Polymerisation ohne Beschleunigung.

Am wahrscheinlichsten ist es, daß im Verlaufe der Polymerisation eine Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses Katalysator zu Styrol zugunsten des Katalysators erfolgt und dadurch die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht wird. Das kann entweder durch einen geringeren relativen Verbrauch des Katalysators durch die Abbruchsreaktion gegenüber dem des Styrols durch die Polymerisation bedingt sein (bei den in Tafel 4 mitgeteilten Versuchen ist das offenbar nicht der Fall, aber unter geänderten Bedingungen durchaus möglich) oder aber dadurch, daß der Katalysator mit meßbarer Geschwindigkeit aus dem Peroxyd und Styrol gebildet wird und daher seine Konzentration ständig zunimmt.

Noch bemerkenswerter erscheint uns aber der Anstieg der Grundviscosität der Polymerisate am Ende der Polymerisation, den die Versuche bei 70° besonders deutlich zeigen. Da ein ähnlicher Effekt bei der thermischen Polymerisation nicht auftritt, haben wir darin neben den beiden von uns nachgewiesenen Wirkungen — nämlich: 1) der katalytischen Beschleunigung der Startreaktion und 2) dem zusätzlichen Kettenabbruch durch chemische Reaktion zwischen wachsender Kette und Peroxyd — noch eine dritte Wirkung des peroxydischen Katalysators zu sehen, für die wir allerdings vorläufig noch keine Erklärung geben können.

<sup>12)</sup> G. V. Schulz u. E. Husemann, l. c., S. 188.