

181. Johann Wolfgang Breitenbach und Georg Bremer: Über die Polymerisation des Indens und ihre Beschleunigung durch Peroxyde.

[Aus dem I. Chem. Laborat. der Universität Wien.]
(Eingegangen am 1. Oktober 1943.)

Um den Anschauungen über den Verlauf der Polymerisationsreaktionen, die vor allem an der Polymerisation des Styrols entwickelt wurden, eine breitere Grundlage zu geben, schien es uns wünschenswert, die Polymerisationsfähigkeit einfacher Substitutionsprodukte des Styrols zu untersuchen.

Als ersten Versuchsstoff haben wir Inden gewählt, das man als gleichzeitig im Benzolkern und in der Vinylgruppe substituiertes Styrol auffassen kann, wobei die substituierende CH_2 -Gruppe zugleich einen Ringschluß bewirkt¹⁾. Im folgenden sind einige Eigenschaften der für unsere Polymerisationsversuche verwendeten Verbindung zusammengestellt: Schmp. -1.78° ²⁾; d_4^{20} 0.9961; d_4^{20} 0.9607; n_D^{20} 1.5765; n_D^{25} 1.5738; σ_{20} (Oberflächenspannung) 38.9 dyn/cm; σ_{60} 32.8 dyn/cm; η_{20} (Innere Reibung) 1.80 Centipoise.

Hr. Prof. W. A. Roth hatte die Liebenswürdigkeit, auf unsere Bitte die Verbrennungswärme des Indens zu messen (mit E. Schumacher): 9919 ± 5 cal/g entsprechend 1153.3 kcal/Mol bei konstantem Druck.

1) Wärmepolymerisation: Die rein thermische Polymerisation des Indens wurde schon früher bearbeitet³⁾. Als wichtigstes Ergebnis einiger späterer, bisher noch unveröffentlichter Versuche⁴⁾ sei mitgeteilt: Die Temperaturabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation zwischen 160° und 200° , wobei wir als Maß der Anfangsgeschwindigkeit die Zeit ($t_{1/100}$) nehmen, in der 1% des Indens polymerisiert ist, ist gegeben durch die Beziehung (Zeit in Std.):

$$\log t_{1/100} = -14.05 + 6.41 \times 10^3 \times 1/T,$$

wobei T die Polymerisationstemperatur im absoluten Maß ist. Das mittlere Mol.-Gewicht der entstehenden Polymerisate zeigt keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit und liegt bei 400. Als ein sehr empfindliches Verfahren zur Verfolgung des Anfangsstadiums der Polymerisation ergab sich beim Inden

Tafel 1.

Reaktionsdauer in Stdn.	Gefrierpunkt- erniedrigung ΔT	Mole Polymeres von 1 Mol Inden gebildet
5	0.132	2.08×10^{-3}
10	0.265	4.15×10^{-3}
25	0.673	10.3×10^{-3}

¹⁾ Wir haben das Inden in vorzüglicher Reinheit von der Gesellschaft für Teerverwertung G. m. b. H., Duisburg-Meiderich, bezogen. Es genügt eine einmalige Fraktionierung unter Stickstoff im Vak., um daraus ein schmelzpunktreines Präparat zu gewinnen. Bei einigen, von anderer Seite bezogenen Präparaten war die Gewinnung eines solchen durch bloße Fraktionierung nicht möglich.

²⁾ W. Klatt, Ztschr. physik. Chem. A **171**, 454 [1934], gibt den Schmelzpunkt des Indens zu -1.76° an.

³⁾ Vergl. J. W. Breitenbach, Dissertat. Wien 1937; Ztschr. Elektrochem. **43**, 323 [1937].

⁴⁾ Diese Versuche wurden unter teilweiser Mitarbeit von P. Csokan ausgeführt.

die Messung der Schmelzpunkterniedrigung. Als Beleg dafür sei ein Polymerisationsverlauf bei 160° angeführt.

Die Wärmepolymerisation des Indens weicht äußerlich von der des Styrols in allen Punkten ab: Sie geht sehr langsam vor sich, führt zu sehr niedrigmolekularen Produkten, und das Mittlere Mol.-Gew. der Polymerisate ist sehr wenig von der Polymerisationstemperatur abhängig. Wenn man den beim Styrol vorhandenen Kettenmechanismus auch hier annehmen will, wird man, um die geringe Polymerisationsgeschwindigkeit und den niedrigen Polymerisationsgrad zu erklären, am einfachsten eine entsprechend kleine Kettenwachstumsgeschwindigkeit annehmen, was sich auch aus dem chemischen Bau des Indens verstehen ließe. Es besteht aber durchaus die Möglichkeit, daß die Indenpolymerisation überhaupt nach einem anderen Mechanismus verläuft, nämlich im Sinne von G. S. Whitby⁵⁾ als eine Additionspolymerisation.

2) Beschleunigung mit Benzoylperoxyd (Dibenzoylperoxyd): Um den Mechanismus der Indenpolymerisation zu klären, haben wir versucht, die Polymerisation mit Peroxyden anzuregen. Wir haben für die ersten Versuche Benzoylperoxyd, und zwar in der Konzentration von 1×10^{-2} Mol. auf 1 Mol. Inden verwendet. Diese Versuche sowie alle übrigen in dieser Arbeit mitgeteilten Polymerisationsversuche, wurden unter völligem Luftausschluß ausgeführt. Die Proben wurden im Hochvakuum eingeschmolzen. Den Fortschritt der Polymerisation haben wir durch die Messung des Brechungsindex und der Durchflußzeit der Reaktionsgemische in einem Ostwaldschen Viscosimeter verfolgt. Durch Auflösen von 1×10^{-2} Mol.

Tafel 2.

Polymerisation des Indens mit Benzoylperoxyd. 1.024×10^{-2} Mol. Peroxyd auf 1 Mol. Inden.

Nr.	Polymerisations-temp.	Dauer Stdn.	Änderung des Brechungsindex Δn	Polymerisationsumsatz aus Δn ber. %	Spez. Viscosität d. Reaktionsgemisches η_{sp}	η_{sp}/c
1	120°	4	52.4×10^{-4}	8.6	0.42	4.9×10^{-3}
2	120°	21	61.2×10^{-4}	9.7	0.50	5.0×10^{-3}
3	100°	1	49.9×10^{-4}	7.8	0.37	4.8×10^{-3}
4	100°	5	59.3×10^{-4}	9.4	0.47	5.0×10^{-3}
5	100°	25	60.6×10^{-4}	9.6	0.51	5.3×10^{-3}
6	100°	50	61.2×10^{-4}	9.7	0.52	5.4×10^{-3}
7	80°	5	45.4×10^{-4}	7.2		
8	80°	17	62.3×10^{-4}	9.9		
9	80°	25	62.4×10^{-4}	9.9		
10	80°	40	62.4×10^{-4}	9.9		
11	65°	5	14.8×10^{-4}	2.3		
12	65°	15	33.2×10^{-4}	5.2		
13	65°	25	47.5×10^{-4}	7.5		
14	65°	50	60.4×10^{-4}	9.6		
15	50°	45	20.8×10^{-4}	3.3		
16	50°	100	37.1×10^{-4}	5.9		

⁵⁾ Vergl. Trans. Faraday Soc. **32**, 315 [1935].

Benzoylperoxyd auf 1 Mol. Inden wird der Brechungsindex des Indens nicht verändert, seine Viscosität um 2.46% erhöht. Durch einige Eichbestimmungen haben wir festgestellt, daß in dem in Frage kommenden Konzentrationsbereich eine Änderung des Brechungsindex um 1.0×10^{-4} einer Polymerisation von 0.15% entspricht.

Wenn man die zwischen 160° und 200° ermittelte Temperaturabhängigkeit der Wärmepolymerisation auf die hier angewandten Temperaturen extrapoliert, ergibt sich, daß man die Wärmepolymerisation bei unseren Versuchen vollständig vernachlässigen kann ($t^{1/100}$ für 100° etwa 1400 Stdn.). Wie die Versuche Nr. 5, 6, 8, 9, 10 zeigen, wird das Peroxyd bei der Polymerisation verbraucht, denn es vermag nur eine begrenzte Menge von Inden umzusetzen. Diese Menge ist innerhalb der Versuchsfehler unabhängig von der Polymerisationstemperatur (Vers. 2, 6, 10). Die Polymerisationsgeschwindigkeit zeigt dagegen eine starke Temperaturabhängigkeit. Zwischen 50° und 65°, wo die Reaktionsgeschwindigkeit noch gut gemessen werden kann, beträgt der Temperaturkoeffizient rund 3.5 für 10°.

Die in Spalte 6 mitgeteilten spezifischen Viscositäten sind bezogen auf die Durchflußzeit der Lösung des Peroxyds in Inden. Es ist also angenommen, daß die chemische Veränderung des Peroxyds keinen Einfluß auf sein Viscositätsverhalten hat, was natürlich nur in erster Annäherung zutrifft, und daß so lediglich die durch die Polymerisation verursachte Viscositätsänderung erfaßt wird. Die Zahlen der Spalte 7 (Konzentration c in g/l), die als ein relatives Maß für den mittleren Polymerisationsgrad gelten können, zeigen, daß innerhalb der Versuchsfehler auch dieser von der Polymerisationstemperatur unabhängig ist. Er beträgt, wie eine kryoskopische Bestimmung an einem bei 100° erhaltenen Polymerisat ergab, ungefähr 5.

Styrol polymerisiert sich bei 50° und einer Benzoylperoxydkonzentration von 1×10^{-2} Mol. Peroxyd je Mol. Styrol mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 1.8% je Stde., d. h. 26-mal so rasch als Inden unter den gleichen Bedingungen. Die Mol.-Gewichte der Polystyrole sind zwar noch nicht mit Sicherheit bekannt, größenordnungsmäßig entspricht das Verhältnis der Polymerisationsgeschwindigkeiten aber durchaus dem der Polymerisationsgrade. Die Tatsache, daß die Polymerisation des Indens durch Peroxyd angeregt werden kann, spricht dafür, daß es sich um eine Kettenreaktion handelt. Die Startgeschwindigkeit entspricht größenordnungsmäßig der der Styrolpolymerisation. Das Verhältnis zwischen Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeit, das den mittleren Polymerisationsgrad bestimmt, ist aber bedeutend kleiner.

3) Beschleunigung mit p, p' - und o, o' -Dichlor-dibenzoylperoxyd: Die Versuche mit Benzoylperoxyd hatten uns nur gezeigt, daß dieses z. Tl. in Benzoesäure umgewandelt wird. Um einen möglichen Einbau des Peroxyds in die Polymerisate quantitativ mit Sicherheit feststellen zu können, verwendeten wir für die folgenden Versuche p, p' -Dichlor-dibenzoylperoxyd.

Dieses Peroxyd vermag ebenfalls nur eine begrenzte Menge des Indens umzusetzen (Vers. 21, 22, 25), die auch hier unabhängig von der Polymerisationstemperatur (Vers. 22, 25) ist. Sie beträgt rund 60% der von der äquivalenten Menge Benzoylperoxyd umgesetzten Menge. Für die Kettenlänge der Polymerisate gilt ebenfalls das schon beim Benzoylperoxyd Gesagte. Aus

den Versuchen mit variiertem Peroxydkonzentration (Vers. 27 und 31) ergibt sich, daß mit fallender Peroxydkonzentration das Verhältnis zwischen insgesamt umgesetztem Inden und Peroxydkonzentration zunimmt; bei 1×10^{-3}

Tafel 3.

Polymerisation des Indens mit *p, p'*-Dichlor-dibenzoylperoxyd.

Nr.	Konzentration des Peroxyds Mol. je Mol. Inden	Polymerisations-temp.	Polymerisationsdauer Stdn.	Änderung des Brechungsindex Δn	Indenumsatz aus Δn ber. %	η_{sp}	η_{sp}/c
17	1.01×10^{-2}	100°	0.25	20.4×10^{-4}	3.2	0.11	3.4×10^{-3}
18	1.01×10^{-2}	100°	0.5	28.2×10^{-4}	4.5	0.16	3.7×10^{-3}
19	1.01×10^{-2}	100°	1	34.6×10^{-4}	5.5	0.21	3.9×10^{-3}
20	1.01×10^{-2}	100°	4	35.9×10^{-4}	5.7	0.24	4.1×10^{-3}
21	1.01×10^{-2}	100°	8	37.1×10^{-4}	5.9	0.24	4.0×10^{-3}
22	1.01×10^{-2}	100°	21	37.1×10^{-4}	5.9		
23	1.01×10^{-2}	80°	1	13.2×10^{-4}	2.1	0.077	3.7×10^{-3}
24	1.01×10^{-2}	80°	1.5	17.8×10^{-4}	2.8	0.099	3.5×10^{-3}
25	1.01×10^{-2}	80°	22	37.1×10^{-4}	5.9	0.225	3.8×10^{-3}
26	4.62×10^{-3}	100°	0.5	11.9×10^{-4}	1.9		
27	4.62×10^{-3}	100°	4	21.1×10^{-4}	3.3		
28	1.01×10^{-3}	100°	0.1	1.3×10^{-4}	0.2	0.0075	3.65×10^{-3}
29	1.01×10^{-3}	100°	0.25	4.0×10^{-4}	0.6	0.023	3.6×10^{-3}
30	1.01×10^{-3}	100°	1	6.6×10^{-4}	1.0	0.040	3.9×10^{-3}
31	1.01×10^{-3}	100°	2	8.0×10^{-4}	1.3	0.051	4.0×10^{-3}

Mol. Peroxyd je Mol. Inden beträgt es etwas mehr als das Doppelte als bei 1×10^{-2} Mol. Peroxyd. Auch der mittlere Polymerisationsgrad steigt mit fallender Peroxydkonzentration (Vers. 17, 31) etwas; dieser Effekt wird hier zwar dadurch verwischt, daß die η_{sp}/c -Werte von der Konzentration abhängig sind und die Viskosität der mit 1×10^{-3} Mol. Peroxyd erhaltenen Reaktionsgemische naturgemäß bei viel kleineren Konzentrationen des Polymeren gemessen wurde, ergibt sich aber ganz klar aus den kryoskopisch gemessenen Mol.-Gewichten der entsprechenden Produkte.

Isolierung der Polymerisate: Aus den Reaktionsmischungen, in denen nach genügender Reaktionsdauer das Peroxyd vollständig umgesetzt war, schied sich beim Abkühlen *p*-Chlor-benzoesäure aus; von dieser wurde dekantiert und das monomere Inden durch Destillation im Vak. bei 100° völlig entfernt. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und durch mehrmaliges Ausschütteln mit verd., wäßr. Lauge völlig von *p*-Chlor-benzoesäure befreit; hierauf wurde die Benzollösung getrocknet und durch Abdampfen des Benzols schließlich das Polymere gewonnen, das in Tafel 4 als „ungefällt“ bezeichnet ist. An diesem wurden Mol.-Gew. (kryoskopisch in Benzollösung), Chlorgehalt und η_{sp}/c (in Toluollösung bei einer Konzentration von etwa 40 g/l) bestimmt. Das Polymere wurde dann in der Konzentration 0.2 g je ccm in Benzol gelöst und im Thermostaten bei 20° unter kräftigem Rühren in das 10-fache Vol. Methanol eintropfen gelassen. Die Fällung wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen und daran wieder Mol.-Gew., Chlorgehalt und η_{sp}/c gemessen (1. Fällung). Dieses Polymere wurde im

gleichen Konzentrations- und Volumenverhältnis wieder gelöst und gefällt und an dieser Fällung wieder die gleichen Bestimmungen ausgeführt (2. Fällung).

Tafel 4.

Polyindene mit *p, p'*-Dichlor-dibenzoylperoxyd bei 100° gewonnen.

Konz. d. Peroxyds Mol./Mol. Inden	Polymerisat	gefällte Menge % d. Ungefällten	Mol.-Gew.	Chlorgehalt ^{*)} %	$\tau_{sp/c}$	Atome Chlor je Mol.
1×10^{-2}	ungefällt		550	6.80	2.9×10^{-3}	1.06
	1. Fällung	60	810	4.37	4.2×10^{-3}	1.00
1×10^{-3}	2. Fällung	40	865	2.47	4.4×10^{-3}	0.60
	ungefällt		730	3.43	3.6×10^{-3}	0.71
	1. Fällung	80	950	2.23	3.9×10^{-3}	0.60
	2. Fällung	67	1050	---	4.3×10^{-3}	---

Wie man der Spalte 3 der Tafel 4 entnehmen kann, ist ein großer Anteil der Polymerisate infolge seines niedrigen Mol.-Gew. mit Methanol nicht fällbar. Die Tatsache, daß auch bei der 2. Fällung noch beträchtliche Anteile in Lösung bleiben, weist darauf hin, daß bei der Fällung neben der Löslichkeit auch Einschluß und Adsorption eine ausschlaggebende Rolle spielen.

Das Verhältnis Chlorgehalt zu Mol.-Gew. nimmt durch die Fällung ab. Die einfachste Erklärung dafür ist wohl die, daß durch Nebenreaktionen aus dem Peroxyd niedrigmolekulare Produkte mit höherem Chlorgehalt gebildet werden, die durch die Umfällung ebenfalls entfernt werden. Versuche zur Klärung dieser Verhältnisse und auch zur Klärung der Rolle der gebildeten *p*-Chlor-benzoesäure sind im Gange.

Grundsätzlich könnte der Einbau des Peroxyds in das Polymerisat entweder bei der Start- oder Abbruchsreaktion vor sich gehen. Da wir Polymerisate erhalten haben, deren Chlorgehalt außerhalb der Fehlergrenzen < 1 Atom/Mol. ist, ist bewiesen, daß der Einbau bei der Abbruchsreaktion erfolgt, da eine Bildung von mehr als 2 Bruchstücken (abgesehen von einer eventuellen CO_2 -Bildung, die aber für den chemischen Einbau ohne Bedeutung ist) aus dem Peroxyd nicht möglich ist und wegen der sehr starken beschleunigenden Wirkung jede Polyindenmolekel durch eine Startreaktion mit dem Peroxyd entstanden sein muß. Man kann aus dem Chlorgehalt schließen, daß neben der Abbruchsreaktion mit dem Peroxyd auch eine andere stattfindet, die wahrscheinlich der bei der thermischen Polymerisation vorhandenen entspricht. Wir sehen also, daß bezüglich der Peroxydwirkung tatsächlich eine sehr nahe Verwandtschaft zwischen der Polymerisation des Indens und des Styrols besteht. Der Unterschied zwischen den beiden Stoffen liegt darin, daß die Wachstumsreaktion, d. h. die Reaktion zwischen wachsender Kette und Monomeren unter Aufrechterhaltung des wachstumsfähigen Zustandes beim Inden, größenordnungsmäßig langsamer verläuft.

Beim Styrol hat es sich gezeigt, daß die *o*-substituierten Peroxyde *o, o'*-Dichlor- und *o, o'*-Dibrom-benzoylperoxyd eine viel stärker beschleunigende Wirkung auf den Polymerisationsvorgang haben als die unsubstituierten

^{*)} Die Chlorbestimmungen wurden im Mikroanalytischen Laborat. des I. Chem. Universitäts-Laborat. Wien, Leiter Dr. Kurt Horeischy, ausgeführt.

und die *p*-Derivate⁷⁾. Wir haben am Inden einige Versuche mit *o,o'*-Dichlor-dibenzoylperoxyd ausgeführt. Das *o,o'*-Dichlor-dibenzoylperoxyd, das wir in der Literatur noch nicht beschrieben fanden, haben wir in der üblichen Weise⁸⁾ aus dem Säurechlorid durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung dargestellt und durch mehrmaliges Umfällen aus Chloroform mit Methanol gereinigt. Der Schmelzpunkt eines Präparats, dessen Peroxydgehalt jodometrisch zu 99,4% bestimmt wurde, lag bei 101–102° (unter Zersetzung).

Mit 1.01×10^{-2} Mol. *o,o'*-Dichlor-dibenzoylperoxyd je Mol. Inden wurden hier nur insgesamt 3,4% des Indens umgesetzt. Dieser vollständige Umsatz war bei 100° allerdings schon in weniger als 0,1 Stdn. erreicht, so daß eine quantitative Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit nicht möglich war. Man kann immerhin mit Sicherheit sagen, daß der für das Styrol gültige Ortho-Effekt auch hier vorhanden ist.

Die Versuche über die Peroxydbeeinflussung der Inden-Polymerisation scheinen uns deshalb von Bedeutung zu sein, weil sie erstmalig eine experimentelle Brücke schlagen von der Polymerisationsbeschleunigung durch Peroxyde zur thermischen Zersetzung der Peroxyde in gesättigten Kohlenwasserstoffen, die ja nach den Arbeiten von H. Gelissen und P. H. Hermans⁹⁾ eine chemische Reaktion zwischen den beiden Stoffen ist. Auf die Verwandtschaft der beiden Erscheinungen wurde auch schon von anderer Seite hingewiesen und auch versucht, sie auf einen einheitlichen Reaktionsmechanismus, nämlich die primäre Bildung von freien Radikalen durch den Zerfall des Peroxyds, zurückzuführen¹⁰⁾.

Unsere Inden-Versuche lassen nun einerseits die Verwandtschaft mit der Zersetzung in gesättigten Kohlenwasserstoffen deutlich hervortreten, andererseits schließen sie aber die primäre Radikaldissoziation aus, da ja sonst der Einbau des Peroxydbruchstückes bei der Startreaktion erfolgen müßte. Man wird also dazu geführt, auch bei der Reaktion mit gesättigten Kohlenwasserstoffen die primäre Wirkung des Peroxyds als eine Aktivierung des Kohlenwasserstoffs durch das Peroxyd aufzufassen, und zwar kommt hier, wie sich aus dem Chemismus der Umsetzung ergibt, nur die Aktivierung einer CH-Bindung in Frage.

Die aktivierte CH-Bindung kann nun jedenfalls mit einer Peroxydmolekel reagieren, sie kann beim Vorhandensein geeigneter CC-Doppelbindungen Polymerisationskettenreaktionen veranlassen, und sie kann schließlich auch mit anderen geeigneten Stoffen, z. B. Chinonen, reagieren. In diesem Zusammenhang ist es wohl bemerkenswert, daß auch das Studium der Einwirkung von Chinonen auf polymerisierendes Styrol dazu geführt hatte, als Primärakt der thermischen Styrolpolymerisation die Aktivierung einer CH-Bindung anzunehmen¹¹⁾.

⁷⁾ J. W. Breitenbach u. H. Schneider, B. **76**, 1088 [1943].

⁸⁾ H. Gelissen u. P. H. Hermans, B. **58**, 285 [1925].

⁹⁾ B. **59**, 662 [1926] und frühere Arbeiten; vergl. a. J. Boesecken u. P. H. Hermans, A. **519**, 133 [1935]; H. Wieland, Th. Ploetz u. H. Indest, A. **532**, 166 [1937].

¹⁰⁾ I. Kamenskaja u. S. Medwedew, Acta physicochim. URSS **13**, 565 [1940].

¹¹⁾ J. W. Breitenbach u. H. L. Breitenbach, Ztschr. physik. Chem. A **190**, 361 [1942].