

Endprodukt nachgewiesen. Beim Chlorid jedoch gelangten *Staudinger* und *Schneiders*¹⁾ zu trotz eingehender Untersuchung nicht näher identifizierbaren Carbonsäuren, die Stickstoff und Chlor enthielten.

Wir griffen diese Versuche wieder auf, erhielten aber ähnliche, weiter nicht verwertbare Resultate. Ebenso war die Verwendung von alkalischer Permanganatlösung als Oxydationsmittel (statt HNO₃) erfolglos, da damit — wie auch mit HNO₃ (d: 1,2—1,4) unter Druck bei 140—180° — die zu erwartende Oxalsäure nicht einmal in Spuren gefunden werden konnte. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sie wohl intermediär gebildet, aber durch die energischen Reaktionsbedingungen sogleich oxydiert wird, worauf das Fehlen höhermolekularer Spaltprodukte von Polyvinylchlorid und die reichliche CO₂-Bildung schliessen lassen.

Es zeigte sich nun, dass dieser Abbau doch möglich ist, wenn auch auf einem Umweg. Dieser bestand in der Überführung des Polyvinylchlorids in eine leichter oxydierbare polymeranaloge Verbindung. Solche Umsetzungen sind beim Polyvinylchlorid bisher nicht bekannt geworden. Wir versuchten deshalb zuerst, die entsprechende Hydroxylverbindung, den Polyvinylalkohol (CH₂-CHOH)_n aus dem Chlorid herzustellen. Beim Acetat ist dies bekanntlich mit alkoholischer Natronlauge leicht möglich. Wir behandelten deshalb eine Lösung von Polyvinylchlorid in Tetrahydrofuran²⁾ mit einem Gemisch von alkoholischer Natronlauge und Tetrahydrofuran und erhielten nach sechstägigem Sieden am Rückfluss einen braunen Niederschlag, der, abgesehen davon, dass er stets noch kleine Mengen Chlor enthielt, dem Kohlenwasserstoff III entsprach³⁾. Es tritt also keine Substitution des Chlors durch Hydroxyl, sondern eine HCl-Abspaltung ein. Die Konstitution von III kann durch die glatt erfolgende Oxydation mit HNO₃ zu Oxalsäure bewiesen werden. Dies ist jedoch kein Beweis für die Formel I des Polyvinylchlorids, da III ebensogut aus II entstanden sein könnte.



Das bei niedermolekularen Stoffen zur Überführung eines Chlorderivates in die entsprechende Hydroxylverbindung oft angewandte Ag₂O erwies sich bei Polyvinylchlorid in der Kälte als unwirksam, in der Hitze als zu wenig beständig.

Zum Ziele führte die Umesterung in Polyvinylacetat-ähnliche Produkte. Durch sechstägiges Behandeln einer Polyvinylchloridlösung mit Silberacetat⁴⁾ und Eisessig bei 63—65° wird ein grosser Teil der Chloratome durch den CH₃COO-Rest ersetzt. Das entstandene Produkt zeigt die Eigenschaften des Polyvinylacetates, z. B. Löslichkeit in Alkohol, leichte Verseifbarkeit usw. Wie zu erwarten,

¹⁾ A. 541, 151 (1939).

²⁾ Tetrahydrofuran wurde uns in verdankenswerter Weise von der *I. G. für Farbenindustrie*, Werk Ludwigshafen a. Rh. zur Verfügung gestellt.

³⁾ Ähnliche Versuche haben auch *Marvel* und Mitarbeiter (loc. cit.) durchgeführt.

⁴⁾ Das oft in analogen Fällen mit Erfolg benützte wasserfreie Kaliumacetat erwies sich hier als unbrauchbar.

liess sich dieses umgesetzte Polyvinylderivat (wie auch der daraus hergestellte Polyvinylalkohol) glatt mit HNO_3 oxydieren, wobei Oxalsäure in reichlichen Mengen, jedoch keine Bernsteinsäure nachgewiesen werden konnte.

Damit ist durch Umesterung und oxydativen Abbau bewiesen, dass dem Polyvinylchlorid, abgesehen von Verzweigungsmöglichkeiten, die von *Marvel* auf anderm Wege ermittelte Formel I zukommt.

2. Elementarzusammensetzung.

Es ist bekannt, dass Vinylchlorid auch beim Fehlen irgendwelcher Verunreinigungen des Monomeren eine der Formel $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$ nicht genau entsprechende Zusammensetzung besitzt, indem der Chlorgehalt meist um 0,5—1% und mehr unter dem theoretischen Wert (ber. 56,73%) liegt. So bestimmten wir an einem technischen Produkt¹⁾ Chlorgehalte von 55,69—55,98%.

Staudinger und *Schneiders*²⁾ beobachteten die gleiche Tatsache sowohl bei technischen wie bei selbsthergestellten Polyvinylchloriden. Sie vermuten, dass dies entweder darauf beruht, dass ein Teil des Katalysators in der Molekel verbleibt oder, was ihnen wahrscheinlicher scheint, dass eine durch Molekelverzweigungen hervorgerufene Chlorwasserstoffabspaltung eingetreten ist. Dies liesse sich nach der Ansicht dieser Autoren mit dem Gang der K_m -Werte bei den Viskositätsbestimmungen in Zusammenhang bringen. Es zeigte sich nämlich, dass die Abhängigkeit der Viskositätszahl vom Polymerisationsgrad keine lineare ist, d. h. dass K_m keine konstante Grösse ist.

Eine Beobachtung, die wir an Analysen von Fraktionen selbsthergestellter Produkte machten, schien anfänglich die letztere Erklärung zu stützen: Es zeigte sich, dass die schwerstlöslichen Fraktionen (hergestellt durch fraktioniertes Ausfällen mit Methanol aus einer Dioxanlösung) einen höhern Chlorgehalt besaßen (Tab. 1). Die Zweifel, ob es sich dabei überhaupt um eine einzige polymerhomologe Reihe handelt (bei der sich die verschiedene Löslichkeit nur durch die wechselnde Länge der Fadenmolekeln erklärt), waren also berechtigt, da die Analyseergebnisse auf eine verschiedenartige Zusammensetzung der Fraktionen deuten. Weil es von mehreren Beispielen bekannt ist, dass verzweigte Molekeln leichter löslich sind als ihre fadenförmigen Isomeren, lag die Vermutung nahe, dass sich in den schwerlöslichen Fraktionen vorwiegend Molekeln von reinem Fadentyp und der „richtigen“ Elementarzusammensetzung anreichern, dass hingegen in den leichterlöslichen sich die durch kleinern Chlorgehalt

¹⁾ Die *Elektrizitätswerke und Chemischen Fabriken „Lonza“*, Werk Visp, überliessen uns Proben ihres Polyvinylchlorids, wofür wir ihnen hiermit bestens danken.

²⁾ loc. cit.

und Verzweigungen irgendwelcher Art gekennzeichneten Molekeln vorfinden.

Tabelle 1.

Chlorgehalt und Polymerisationsgrad von fraktioniertem Polyvinylchlorid.

Fraktion ¹⁾	Chlorgehalt	Polymerisationsgrad	Ausgefällt nach
G 9a	56,15%	321	1 Tag
G 9b	—	274	2 Tagen
G 9c	I 55,24%	214	} 3 Tagen
	II 55,13%	—	
G 9d	54,82%	124	5 Tagen

Dieser Schluss konnte aber durch zwei einfache Beweise widerlegt werden:

1. Eine Analyse des unfraktionierten Produktes sollte einen durchschnittlichen Chlorgehalt ergeben. Sie stimmte aber im obigen Falle mit dem theoretischen Wert sehr gut überein, ja lag sogar (innerhalb der Fehlergrenze) etwas über demselben:

Produkt G 9: $(C_2H_3Cl)_n$ Ber. Cl 56,73%
Gef. „ 56,82%

2. Ein weiterer Chlorverlust trat bei allen Fraktionen auf, wenn diese wieder für einige Zeit in Lösung gebracht wurden.

Aus diesen beiden Beobachtungen ist ersichtlich, dass es sich nicht um Fraktionen handelt, die von vorneherein eine andere Struktur haben und deshalb nicht der gleichen polymerhomologen Reihe angehören, sondern dass Polyvinylchlorid in Lösung unbeständig ist, indem es dabei Chlor abspaltet. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, befanden sich die leichter löslichen Fraktionen länger in Lösung. Dies erwies sich als notwendig, weil sich frisch gefälltes Polyvinylchlorid nur schwer filtrieren lässt.

Das Chlor wird in Form von Salzsäure abgespalten. Andere Produkte entstehen dabei nicht, da sich alles auf Grund der Elementaranalyse fehlende Chlor als HCl im Lösungsmittel (Dioxan oder Tetrahydrofuran) vorfindet. Polyvinylchlorid mit bekanntem Chlorgehalt wurde zu diesem Zweck während bestimmter Zeit in Dioxan gelöst und nach dem Wiederausfällen einerseits auf elementaranalytischem Wege der Chlorgehalt des Polymerisates, andererseits der Chloridgehalt des Filtrates bestimmt. Aus letzterm kann zusammen mit dem Chlorgehalt des Ausgangsproduktes der Chlorgehalt des wiedergefallten

¹⁾ Betr. Numerierung dieser selbsthergestellten Produkte und Fraktionen vgl. Bemerkung am Schluss des experimentellen Teils.

Polymeren berechnet werden¹⁾. Die Tabelle 2 zeigt die genügende Übereinstimmung der Werte Cl_x und Cl_a .

Tabelle 2.

Analytisch und durch Chloridbestimmung erhaltene Chlorgehalte von gelöstem Polyvinylchlorid

Produkt	Versuchsdauer Tage (Temp.)	Chloridbestimmung		Chlorgehalt	
		Cl_{Ag} %	HCl_{Ag} %	Berechnet Cl_x	Elem.-anal. Cl_a
G 6 g	½ (20°)	0,56	0,58	56,58%	56,45%
G 6 i	2 ½ (20°)	2,32	2,38	55,72%	55,65%
G 9 I	1 (102°)	4,13	4,24	54,87%	54,67%

Die Geschwindigkeit der Zersetzung nimmt allmählich ab. Es konnte jedoch auch bei während 4 Monaten gelöstem Polyvinylchlorid nicht beobachtet werden, dass sie ganz zum Stillstand gekommen wäre. In siedenden Lösungsmitteln (vgl. Versuch G 9 I, Tab. 2) geht die Abspaltung rascher vor sich. Parallel mit der Entwicklung von Chlorwasserstoff erfolgt eine mässige Verminderung des Polymerisationsgrades.

Die besonders bei der Warmpressung unangenehme Eigenschaft von Polyvinylchlorid, sich beim trockenen Erhitzen unter HCl-Entwicklung teilweise zu zersetzen, haben auch *Staudinger* und *Schneiders*²⁾ untersucht. Nach unsern Beobachtungen tritt diese Zersetzung auch bei sehr hochpolymeren Produkten (durchschnittl. Polymerisationsgrad über 2000) und bei nur mässiger Erwärmung ein.

Alle diese Erfahrungen führten uns zu einer neuen Begründung des niedrigen Chlorgehaltes technischer Vinylchloridpolymerisate:

Da die Polymerisation stets bei erhöhter Temperatur (40—100°) erfolgt, da dabei die zuerst gebildeten polymeren Teile bis zum Schluss der Reaktion längere Zeit (10—40 und mehr Stunden) erwärmt bleiben und ferner bei Benützung bestimmter Verdünnungsmittel teilweise in Lösung gehen, ist es verständlich, dass dabei sekundär eine HCl-Abspaltung aus den anfänglich der Formel $(C_2H_3Cl)_n$ genau³⁾ entsprechenden Partikeln stattfindet.

¹⁾ Nach der Formel: $Cl_x = \frac{Cl_b - Cl_{Ag}}{100 - HCl_{Ag}} \cdot 100$

Cl_x : berechneter Chlorgehalt des Polymeren nach dem Ausfällen.

Cl_b : Chlorgehalt des Ausgangsproduktes nach Elementaranalyse (bei G 6 b $Cl_b = 56,81\%$, bei G 9 $Cl_b = 56,82\%$).

Cl_{Ag} : das als AgCl gefundene Chlor der Lösung, ausgedrückt in Prozent Cl' des gesamten Ausgangsproduktes.

HCl_{Ag} : entspricht Cl_{Ag} , aber ausgedrückt in Prozent HCl des gesamten Ausgangsproduktes.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Abgesehen von den Endgliedern, deren Konstitution noch unbekannt ist.

Wir können diese Annahme wie folgt beweisen:

1. Den Einfluss des Lösevermögens des Verdünnungsmittels auf das entstehende Polymere zeigt Tabelle 3. Der Chlorgehalt von in guten und mässig guten Lösungsmitteln (Dioxan, Toluol) unter sonst gleichen Bedingungen dargestellten Polymerisaten ist deutlich niedriger als der solcher Produkte, die in sehr schlecht lösenden Flüssigkeiten (Methanol, Hexan) polymerisiert wurden¹⁾.

Tabelle 3.

Wirkung des Lösungsmittels auf Polymerisationsgrad und Zusammensetzung von Polyvinylchlorid.

Produkt	Lösungs- mittel	Polymerisations- temperatur	Polymerisations- grad	Chlorgehalt (ber.: 56,73%)
B 1	Methanol	80°	310	55,98%
B 10	Toluol	85°	87	53,30%
B 11	Hexan	80°	295	55,73%
B 12	Dioxan	80°	100	52,52%

2. Das gemäss Elementaranalyse fehlende Chlor kann fast restlos als Salzsäure im Dispersionsmittel nachgewiesen werden. Auf ähnlichem Wege, wie dies bei den Werten der Tabelle 2 geschieht, wurden deshalb die Chlorgehalte des Polyvinylchlorids mit den so berechneten Chlorgehalten aus den Chlorbestimmungen im Dispersionsmittel verglichen (Tab. 4).

Tabelle 4.

Vergleich zwischen elementaranalytisch ermittelten und aus dem Chloridgehalt des Dispersionsmittels berechneten Chlorwerten des Polyvinylchlorids.

Produkt	Chlorgehalt	
	berechnet aus Cl ¹ des Dispersions- mittels ²⁾	Elementaranalyse des Polymeren
G 9	56,71%	56,82%
B 41	55,52%	55,24%

3. Es ist bei Einhaltung niedriger Temperaturen leicht möglich, Polyvinylchlorid mit einem Chlorgehalt zu erhalten, der mit dem berechneten Wert innerhalb der Analysenfehlergrenze sehr gut übereinstimmt (Tab. 5).

¹⁾ Auf die aus Tab. 3 ferner noch ersichtliche Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Art des Lösungsmittels sei hier nur hingewiesen. In der Diss. *Zollinger* sind die Beziehungen zwischen Polymerisationsgrad und Reaktionsbedingungen systematisch beschrieben.

²⁾ Für Cl_b (vgl. Fussnote 1, S. 459) 56,73% (theoret. Wert).

4. Um die vom Styrol her bekannte Tatsache, dass dort der Verzweigungsgrad mit zunehmender Polymerisationstemperatur grösser wird¹⁾, beim Vinylchlorid zu prüfen, wurde Polyvinylchlorid bei höherer Temperatur dargestellt, die Reaktion aber bald nach dem Ausfallen des Polymeren unterbrochen. Da das erhaltene Produkt nun auch eine der Formel $(C_2H_3Cl)_n$ gut entsprechende Zusammensetzung aufweist (Tab. 5, Produkt G 9), ist bewiesen, dass auch bei höherer Temperatur primär stets Polymerisate mit dem theoretisch erforderlichen Chlorgehalt entstehen. Das schliesst natürlich eine sekundäre Verzweigungsbildung auf Grund der HCl-Abspaltung an und für sich nicht aus, so dass daraus über die Anwesenheit von verzweigten Molekeln in technischen Produkten nichts ausgesagt werden kann.

Tabelle 5.

Elementarzusammensetzung von unter milden Reaktionsbedingungen hergestelltem Polyvinylchlorid.

Produkt	Reaktions-temp.	Analyse			
		% C	% H	% Cl	Summe
B 30	40°			56,62	
B 6 b	40°			56,81	
G 9	70°	38,40	4,83	56,82	100,05
Berechnet:		38,43	4,84	56,73	100

3. Die Rolle des Katalysators.

Als Beschleuniger der Vinylpolymerisation sind Peroxyde, -säuren und -salze, insbesondere das Di-benzoyl-peroxyd, vor allem in Gebrauch. Von Interesse ist nun unseres Erachtens hauptsächlich das Problem, ob die Katalysatoren in die fertige Molekel eingebaut sind, demzufolge es sich also nicht um eine echte Katalyse handeln würde. Beim Polystyrol scheint es der Fall zu sein: *W. Kern* und *H. Kämmerer*²⁾ polymerisierten Styrol mit p, p'-Dibrom-dibenzoyl-peroxyd und konnten auf elementaranalytischem Wege zeigen, dass dabei zwei ganze Peroxydmolekeln in die Makromolekel eingebaut werden. Unabhängig von *Kern* und *Kämmerer* haben zur gleichen Zeit *Ch. C. Price*, *R. W. Kell* und *E. Krebs*³⁾ ähnliche Versuche publiziert. Auch *J. W. Breitenbach* und *V. Taglieber*⁴⁾ glauben beim Polystyrol an eine chemische Addition des Peroxydes auf Grund des Sauerstoffgehaltes des Polymeren.

Kern und *Kämmerer* stellen in der erwähnten Arbeit Versuche mit Vinylchlorid und p, p'-Dinitro-di-benzoyl-peroxyd in Aussicht, worüber sie aber bis heute nicht berich-

¹⁾ *G. V. Schulz* und *E. Husemann*, Z. physikal. Ch. [B] **34**, 187 (1936).

²⁾ J. pr. [2] **161**, 81,289 (1942/43).

³⁾ Am. Soc. **64**, 1103 (1942).

⁴⁾ B. **76**, 272 (1943).

teten. In unseren eigenen Versuchen gelang die Polymerisation mit diesem Katalysator (sowie mit dem *m,m'*-Isomeren) nicht. Offenbar wirkt die Nitrogruppe hier wie z. B. auch bei Anwesenheit von Nitrobenzol polymerisationshemmend.

Wie erwähnt, wurde beim Polyvinylchlorid der zu niedrige Chlorgehalt auch schon auf den mitpolymerisierten Katalysator zurückgeführt. Dass der Grund dafür aber einzig in den Polymerisationsbedingungen liegt, ist bereits eingehend erörtert worden. Würde nämlich der verwendete Katalysator (Di-benzoyl-peroxyd) in die Polyvinylchloridmolekel eingebaut, so müsste dies bei Verwendung des viel kohlenstoffreicheren Peroxydes an einem höhern C-, einem niedrigeren Cl-Gehalt und einer Sauerstoffdifferenz ersichtlich sein. Unter der Annahme, dass die von *Kern* und *Kämmerer* beim Polystyrol gefundenen Verhältnisse auch hier vorliegen, müssten Produkte von einem Durchschnittspolymerisationsgrad von beispielsweise 200—250 rund 1 % mehr Kohlenstoff und fast 2 % weniger Chlor enthalten als auf Grund der Formel $(C_2H_3Cl)_n$ zu erwarten ist. Dies kann aber gemäss den Resultaten des vorhergehenden Kapitels eindeutig widerlegt werden.

Auch Vinylchlorid, das mit ungewöhnlich viel Peroxyd (13,8 % statt wie üblich 0,8—3 %, bezogen auf Vinylchlorid) polymerisiert wurde, zeigt eine mit den Werten für $(C_2H_3Cl)_n$ recht gute Übereinstimmung¹⁾, wenn man bedenkt, dass das Produkt zur Vermeidung von HCl-Abspaltung nicht umgefällt wurde und so noch Einschlüsse enthalten konnte.

4. Die Nachchlorierung von Polyvinylchlorid.

Die Chlorierung von Polyvinylchlorid ist von grosser technischer Bedeutung, da damit Produkte mit erhöhten Löslichkeitseigenschaften erhalten werden können. Auffallend ist, dass das sonst gegenüber chemischen Einwirkungen aller Art so widerstandsfähige Polyvinylchlorid in Lösung glatt und ohne Schwierigkeiten bei mässiger Erwärmung (60—80°) 5—8 % Chlor aufnimmt. Die dabei auftretende HCl-Entwicklung deutet darauf hin, dass es sich um eine Substitutionsreaktion handelt.

In diesem Zusammenhang untersuchten wir die Frage, ob gleichzeitig mit der Substitution eine Halogenaddition an eventuell vorhandenen Doppelbindungen (oder durch reine Adsorption) erfolgt. Wir liessen genau bekannte Mengen Chlor oder Brom auf Polyvinylchloridlösungen einwirken und wollten uns anhand von Analysen der so behandelten Polymerisate und der entstehenden Gase Klarheit über diese Frage schaffen. Da jedoch stets auch in mehr oder weniger grossem Masse eine Chlorierung des Lösungsmittels (Tetrachloräthan, Dioxan usw.) eintritt, war dies unmöglich. Nichtchlorierbare Flüssig-

¹⁾ Gef.	C 38,81	H 4,90	Cl 56,31%	Summe 100,02%
Ber. $(C_2H_3Cl)_n$	„ 38,43	„ 4,84	„ 56,73%	Summe 100,00%
Ber. analog <i>Kern</i> und <i>Kämmerer</i>	„ 39,47	„ 4,82	„ 54,80%	Summe 99,09%

keiten, wie CCl_4 , haben bei den üblichen Temperaturen ein zu kleines Lösevermögen.

Es zeigte sich jedoch, dass unter milden Bedingungen (20°) die Halogenierung von Produkten, welche die der Formel $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$ entsprechende Zusammensetzung haben, nicht erfolgt. Sie ist nur möglich, wenn bereits vorher HCl-Abspaltung eingetreten ist. Dies wurde nachgewiesen durch Lösen von Produkt G 9 (gef. 56,82% Cl) einerseits, von G 9 I (gef. 54,64% Cl) andererseits in bromhaltigem Tetrahydrofuran. Nach 5 Tagen zeigte G 9 bei der Elementaranalyse einen praktisch kaum niedrigeren Chlorgehalt ohne gleichzeitige Anwesenheit von Brom (gef. 56,71% Cl, 0,0% Br), das zweite Produkt jedoch 50,84% Chlor und 3,99% Brom.

Das beweist, dass die Halogenierung nur möglich ist, wenn bereits Doppelbindungen infolge HCl-Abspaltung vorhanden sind. Das freie Halogen kann sich nicht anlagern, solange keine ungesättigten Bindungen entstanden sind. Es ist klar, dass dies kein Beweis dafür ist, dass bei erhöhten Temperaturen eine direkte Substitution von Wasserstoff- durch Chloratome doch erfolgen kann; bei 20° aber ist dies, wie uns vorliegende Versuche zeigten, sicher nicht der Fall.

Experimenteller Teil.

Entchlorung von Polyvinylchlorid.

In Anlehnung an *Marvel, Sample* und *Roy*¹⁾ werden 0,4810 g Polyvinylchlorid, Produkt G 9, in 30 cm³ Tetrahydrofuran gelöst und mit einem Gemisch von 20 cm³ Methanol und 40 cm³ Tetrahydrofuran, dem 0,65 g Kalium zugegeben worden war, versetzt. Die anfänglich klare Lösung wird in einem Rundkolben, 250 cm³, mit eingeschliffenem Rückflusskühler unter Calciumchloridverschluss während 6 Tagen in einem Ölbad zum Sieden erhitzt. Es scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab, dessen Gewicht nach dem Trocknen im Hochvakuum 0,2035 g beträgt.

21,39 mg Subst. gaben 7,77 mg AgCl
Gef. Cl 8,99%

Eine weitergehende Entchlorung liess sich, wohl wegen der Unlöslichkeit des entstandenen Produktes (Einschlüsse!) nicht erreichen.

Im Lösungsmittel werden nach dem Ansäuern mit HNO_3 über das Silbersalz (0,9823 g AgCl) 0,2501 g HCl gefunden (berechnet aus Elementaranalyse: 0,260 g).

Zur Oxydation werden 0,14 g in 2,0 g Wasser und 3,1 g HNO_3 ($d = 1,42$) $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückfluss gekocht, mit Natronlauge neutralisiert, 1 cm³ 2-n. Essigsäure, dann 2,0 g CaCl_2 in 50 cm³ Wasser zu der Oxydationslösung gegeben und nach 24 Stunden abfiltriert; der feuchte Niederschlag wird in 10 cm³ 2-n. HCl aufgenommen und vorsichtig eingedampft. Der Rückstand wird unter 100 cm³ Äther gut verrieben, nach einem Tag abfiltriert und der Äther aus dem Filtrat vertrieben, wobei nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser 0,186 g Oxalsäure, $(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Smp. 101° (korr.) erhalten werden.

Umesterung in ein dem Polyvinylacetat ähnliches Polymerisat.

2,0 g Polyvinylchlorid, Produkt G 9, gelöst in 250 cm³ über Natrium getrocknetem Tetrahydrofuran werden mit 8,1 g Silberacetat in 50 cm³ frisch destilliertem Eisessig und 5 cm³ Essigsäure-anhydrid 150 Stunden in einem Kolben, 500 cm³, mit eingeschliffenem Rückflusskühler und Calciumchloridverschluss gekocht. Ohne zu filtrieren destilliert man das Lösungsmittel und die Hälfte des Eisessigs nachher ab und lässt nach Zugabe von

¹⁾ loc. cit.

150 cm³ Wasser zum Rückstand 2 Tage stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und ohne Erwärmen im Vakuum getrocknet. Das umgesetzte Polyvinylderivat wird im *Soxhlet*-Apparat mit Alkohol (96%) extrahiert, der Extrakt auf ca. 5 cm³ eingedampft und mit 100 cm³ Wasser verdünnt. Der Niederschlag wird nach 24 Stunden abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0,38 g.

21,16 mg Subst. gaben 18,88 mg AgCl
Gef. Cl 22,07%

Bei der analog wie oben durchgeführten Oxydation werden aus 0,11 g Substanz 0,06 g Oxalsäurehydrat erhalten.

Verseifung zum Polyvinylalkohol.

0,21 g des umgesetzten Polyvinylproduktes werden mit einer Lösung von 0,48 g Kalium in 40 cm³ Alkohol 8 Stunden bei 45—48° behandelt. Es scheidet sich ein in Wasser löslicher Niederschlag aus: nach dem Trocknen im Hochvakuum 0,10 g Polyvinylalkohol. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird daraus 0,09 g Oxalsäurehydrat erhalten.

Die hier erwähnten Produkte aus Polyvinylchlorid stammen aus Versuchen, die im Zusammenhang mit Arbeiten, die der Diss. *Zollinger*, E.T.H. 1945, zugrunde lagen, ausgeführt wurden. Die Numerierung wurde deshalb von dort übernommen. Die Darstellungsmethoden sind in der erwähnten Diss. eingehend beschrieben worden, so dass darüber sowie über Details dieser Versuche und Analysen der vorliegenden Arbeit auf jene Darstellung verwiesen wird. In diese Mitteilung wurden nur die experimentellen Angaben über die später ausgeführten Untersuchungen über die Konstitution von Polyvinylchlorid aufgenommen.

Sämtliche Analysen wurden von Frl. Dr. *E. Pfanner* in unserem mikroanalytischen Laboratorium ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Der direkte oxydative Abbau von Polyvinylchlorid liefert keine zur Konstitutionsbestimmung brauchbaren Resultate.

2. Polyvinylchlorid kann teilweise zum Acetat umgeestert werden, das nun seinerseits leicht zur Oxalsäure abgebaut werden kann, wodurch die 1,3,5, . . . Stellung der Chloratome in Polyvinylchlorid bewiesen ist.

3. Gelöstes Polyvinylchlorid spaltet schon bei 20° HCl ab, ebenso im trockenen Zustand bei mässiger Erwärmung. Darauf beruht allein der zu niedrige Chlorgehalt von Polyvinylchlorid, da die Polymerisation bei erhöhter Temperatur erfolgt und die Dispersionsmittel zum Teil ein erhebliches Lösevermögen für das Polymere haben. Unter geeigneten Bedingungen (kurze Reaktionszeit, niedrige Temperatur, schlecht lösendes Dispersionsmittel) ist es möglich, ein Produkt mit einer der Formel $(C_2H_3Cl)_n$ genau entsprechenden Zusammensetzung zu erhalten.

4. Als Katalysator dienende Peroxyde werden bei der Polymerisation nicht in die Molekel eingebaut.

5. Durch die erwähnte HCl-Abspaltung wird erst eine weitergehende Halogenierung von Polyvinylchlorid ermöglicht.

Organisch-technisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.