

sprüche⁴ zwischen der aus dem Polymerisationsgrad berechneten Startgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit des Umsatzes stark wirksamer Verzögerer bietet.

Polymerisationsanregung mit Di- α -thenoylperoxyd.

(Kurze Mitteilung.)

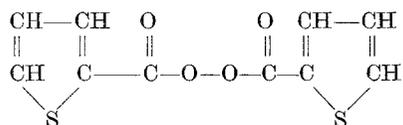
Von

J. W. Breitenbach und H. Karlinger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Okt. 1949.)

Kinetische Versuche über die Polymerisation halogenhaltiger Monomer¹, Mischpolymerisation mit halogenhaltigen Chinonen² und Polymerisation mit Tetrachlorkohlenstoff³ ließen es uns als wichtig erscheinen, zur Polymerisationsanregung ein Peroxyd zu verwenden, dessen Bruchstücke im Polymeren neben dem Halogen analytisch exakt quantitativ nachweisbar sind. Da es außerdem wünschenswert erschien, ein Peroxyd zu verwenden, von dem von vornherein eine dem Benzoylperoxyd ähnliche Wirkung zu erwarten war, haben wir ein dem Benzoylperoxyd entsprechendes Thiophenderivat dargestellt. Tatsächlich gelang die Synthese des Di- α -thenoylperoxyd



leicht durch Oxydation von α -Thenoylchlorid mit H_2O_2 in Pyridin unter Eiskühlung. Das Peroxyd ließ sich bei Kühlung mit CO_2 -Schnee aus Aceton umkristallisieren. 0,0150 g Peroxyd verbrauchten bei der jodometrischen Titration in Essigsäureanhydrid⁴ $12,5 \times 10^{-5}$ Äquivalente Natriumthiosulfat (theoretisch $12,6 \times 10^{-5}$ Äquivalente). Der Schmelzpunkt lag bei raschem Erhitzen bei 92° bis 93° (unter Zersetzung). Bei langsamem Erhitzen trat die Zersetzung schon bei etwas tieferer Temperatur ein.

Zur Kennzeichnung der Polymerisationsanregung durch α -Thenoylperoxyd geben wir einige Zahlen über die Polymerisation mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Peroxyd pro Mol Styrol bei 70° durch eine Stunde.

⁴ Vgl. J. W. Breitenbach und H. Schneider, Mh. Chem. 78, 1 (1948).

¹ J. W. Breitenbach, A. Schindler, Mh. Chem. im Druck.

² J. W. Breitenbach, W. Schulz, Mh. Chem. 80, 463 (1949).

³ J. W. Breitenbach, H. Karlinger, unveröffentlichte Versuche.

⁴ K. Nozaki, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 18, 584 (1946).

| | Peroxydumsatz | Styrolumsatz | Grundviskosität der Polymerisate $[\eta]$ |
|--|---------------|--------------|---|
| Di- α -thenoylperoxyd | 19,4 % | 6,5 % | 0,080 lit/g |
| Benzoylperoxyd ⁵ | 5,3 % | 6,0 % | 0,054 „ |
| Di- <i>o</i> -toluylperoxyd ⁵ | 27,0 % | 13,5 % | 0,035 „ |

Charakteristisch für das α -Thenoylperoxyd ist demnach eine verhältnismäßig geringe Polymerisationsanregung bei großem Peroxydumsatz. Es entstehen verhältnismäßig langkettige Polymerisate.

Zur Kennzeichnung der Verwendbarkeit des Peroxyds in dem eingangs erwähnten Sinne führen wir einen Polymerisationsversuch an Styrol in Tetrachlorkohlenstofflösung an.

Tetrachlorkohlenstoff, Styrol und α -Thenoylperoxyd im Molverhältnis 20:1:0,01 geben bei 50° nach 65 Stunden ein Polymerisat, das zu rund 60% mit Methanol fällbar ist. Das dreimal umgefällte Polymerisat zeigt eine Grundviskosität $[\eta] = 0,0082$, einen Chlorgehalt von 4,88% und einen Schwefelgehalt von 0,39%.⁶

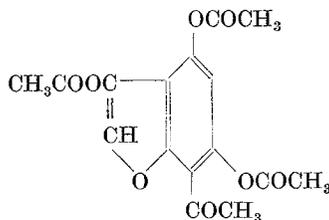
Die kinetische Auswertung dieser Befunde wird später durchgeführt werden.

⁵ Diese Angaben sind dem unveröffentlichten Versuchsmaterial von E. Kindl entnommen.

⁶ Mikroanalytische Bestimmungen aus dem Mikrolaboratorium unseres Institutes.

Erratum.

In der Arbeit „Synthese des Isovisnagins“ von W. Gruber und K. Horváth [Mh. Chem. 80, 563 (1949)] soll die Formel III auf S. 564 richtig lauten:



und auf S. 568, 15. Zeile von oben soll es statt 60 g richtig heißen: 0,60 g.