

haben, das als 1,2-Dichlor-4,5-dibrom-cyclohexan der Konfiguration  $1\epsilon 2\epsilon 4\kappa 5\kappa$  ( $= 1p 2p 4e 5e$ ) charakterisiert wird, also mit unserem II-Präparat identisch sein dürfte. Über die Herstellung ihres bei  $171^\circ$  schmelzenden Isomeren haben die genannten Autoren in jener Arbeit nicht berichtet.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Zusammenfassung.

Nach den bisherigen Untersuchungen sind den in früheren Mitteilungen<sup>3</sup> beschriebenen 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexanen vom Schmp.  $173^\circ$  (II) und  $242$  bis  $243^\circ$  (III) die Konfigurationen  $1e 2e$  (Br)  $4p 5p$  (Cl) und  $1e 2e$  (Br)  $4e 5e$  (Cl) zuzuschreiben (Tabelle 1, Konfiguration IV und I)<sup>12</sup>. II bezeichnen wir als  $\alpha$ -, III als  $\beta$ -1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan.

## Die Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons in Lösung.

(Kurze Mitteilung).

Von

**J. W. Breitenbach und A. Schmidt.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 26. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Die Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons (NVP)<sup>1</sup> kann durch radikal-liefernde Substanzen gestartet werden<sup>2</sup>. Sowohl Polymerisationsgeschwindigkeit als auch mittlerer Polymerisationsgrad liegen dabei in einem gut meßbaren Bereich, so daß diese Substanz durch ihre Mischbarkeit sowohl mit Wasser als auch mit organischen Lösungsmitteln für eine Untersuchung der Lösungspolymerisation besonders geeignet ist. Im folgenden werden einige diesbezügliche Ergebnisse mitgeteilt.

1. In wäßr. Lösung werden bei  $50^\circ\text{C}$  und 1 Std. Reaktionsdauer mit  $4,5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l 2-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) die folgenden Polymerisationsumsätze (%) und Grundviskosität der Polymerisate  $[\eta]$  (in Methanollösung bestimmt) bei verschiedenen Monomerkonzentrationen erhalten.

Das auffälligste Ergebnis ist, daß in wäßr. Lösung höhermolekulare Polymerisate entstehen als in reinem NVP und daß in nicht zu konzen-

<sup>12</sup> Hinsichtlich II vgl. auch *O. Bastiansen* und *O. Hassel*, l. c., Fußnote 11.

<sup>1</sup> Das N-Vinylpyrrolidon wurde uns in dankenswerter Weise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

<sup>2</sup> *J. W. Breitenbach* und *A. Schmidt*, Mh. Chem. **83**, 833 (1952).

NVP, Mol/l	%	$[\eta]$ , l/g
1	5,8	0,18
2	5,9	0,18
3	5,6	0,18
4	6,2	0,18
6,8 (2 Mol H <sub>2</sub> O/Mol NVP)	7,1	0,17
7,8 (1 Mol H <sub>2</sub> O/Mol NVP)	7,2	0,14
8,3 (0,5 Mol H <sub>2</sub> O/Mol NVP)	5,8	0,12
9 (unverdünntes NVP)	5,7	0,11

trierter Lösung ein oberer Grenzwert des mittleren Polymerisationsgrades erreicht wird. Die Verhältnisse bei der Polymerisationsgeschwindigkeit sind weniger übersichtlich, da in wäßr. Lösung im Gegensatz zum reinen Monomeren die Polymerisation schon am Reaktionsbeginn autokatalytisch verläuft.

2. In Benzollösung werden bei gleicher Anregerkonzentration, Temp. und Reaktionsdauer folgende Zahlen erhalten:

NVP, Mol/l	%	$[\eta]$ , l/g
1	5,7	0,11
4	5,5	0,11

Die Unabhängigkeit des Umsatzes und der Grundviskosität von der Monomerkonzentration entsprechen völlig dem schon früher gefundenen Reaktionsmechanismus: Radikalbildung und Abbruchsreaktion von der Monomerkonzentration unabhängig, Wachstums- und Übertragungsreaktion bimolekular zwischen wachsender Kette und Monomerem. Die abweichenden Verhältnisse in wäßr. Lösung sind offenbar durch eine verschiedene Reaktionsfähigkeit der hydratisierten Substanz bedingt.

3. Versuche, die bei 50° C in wäßr. Lösung zu größeren Polymerisationsumsätzen ausgeführt wurden, hatten folgendes Ergebnis:

NVP, Mol/l	AIBN, Mol/l	Polymerisations-		$[\eta]$ , l/g
		Dauer h	Umsatz %	
1	$4,51 \cdot 10^{-3}$	1	5,8	0,183
		2	12,2	0,186
		4	44	0,225
		10	92	—
		15	91	0,276
3	$13,5 \cdot 10^{-3}$	0,5	6,25	0,162
		1	27,5	0,172
		2	68,0	0,187
unverdünnt	$4,51 \cdot 10^{-3}$	1	5,7	0,113
		4	29,6	0,125

Die Versuche mit der höheren Anregerkonzentration zeigen, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit auch in Lösung der Wurzel aus der Anregerkonzentration proportional ist. Auffällig ist die starke Geschwindigkeitszunahme im Laufe der Reaktion. Sie ist sogar in den verd. Systemen noch stärker ausgeprägt als im reinen Monomeren. Betrachtet man die Geschwindigkeitszunahme in üblicher Weise als einen durch die Verlangsamung der Abbruchsreaktion im hochviskosen Medium hervorgerufenen Effekt, so zeigt die gleichzeitige Zunahme der Grundviskosität, daß hier neben der Übertragungsreaktion auch der Kettenabbruch einen gewissen Einfluß auf die mittlere Kettenlänge der Polymerisate hat.

4. Bei der technischen Polymerisation des NVP, die mit Wasserstoffperoxydanregung durchgeführt wird, entstehen bekanntlich viel kürzerkettige Produkte ( $[\eta] \sim 0,03$ ), als hier mit AIBN erhalten wurden. Ein Zusatz von 0,05 Mol/l  $H_2O_2$  bei dem Versuch mit 3 Mol/l NVP von Nr. 1 gibt z. B. 17% Umsatz und ein  $[\eta]$  von 0,020. Das beweist, daß durch  $H_2O_2$  neben der Polymerisationsanregung eine zusätzliche Übertragungsreaktion eingeführt wird, die vor allem für die Bildung der niedrigmolekularen Polymerisate ausschlaggebend ist.

#### Erratum.

In der Arbeit „Beitrag zur Bildung von p-Cymol beim Sulfitkochprozeß der Koniferenhölzer“ von *Th. Kleinert* [Mh. Chem. **83**, 1009 (1952)] soll es auf S. 1010, 2. Absatz, Zeile 3 von oben statt „Anwesenheit von Säuren“ richtig „Abwesenheit von Säuren“ heißen.