

Zur Kenntnis des thermischen Radikalzerfalls organischer Verbindungen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und A. Schindler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

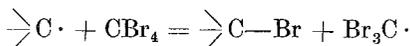
Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 1. Juli 1953. Vorzulegen in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Bei Versuchen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Polymerisation des flüssigen Vinylchlorids¹ haben wir Polymerisationsanregung durch zwei Substanzen erhalten, für die ein thermischer Zerfall in freie Radikale bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen bisher nicht bekannt war. Da uns diese Beobachtung von allgemeinerem Interesse zu sein scheint, geben wir hier einen kurzen Bericht. Es handelt sich um verhältnismäßig schwache Effekte, für deren Beobachtung das Vinylchlorid besonders geeignet ist, da es selbst rein thermisch nicht polymerisiert² und eine beobachtete Polymerisation daher mit Sicherheit einer fremden Radikalquelle zugeschrieben werden kann. Wir haben die Polymerisation dilatometrisch verfolgt und so auch Aufschluß über die Geschwindigkeitsverhältnisse erhalten.

1. Tetrabromkohlenstoff.

Diese Verbindung ist bemerkenswert durch die große Geschwindigkeit, mit der sie bekannterweise mit Radikalen nach



reagiert. Daher entstehen auch bei ihrer Gegenwart bei der peroxydangeregten Polymerisation des Vinylchlorids und anderer ungesättigter Verbindungen³ sehr kurzkettige Polymerisate. Bei solchen Versuchen war es uns aufgefallen, daß immer auch eine gewisse Erhöhung der Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation zu beobachten ist. Das führte uns dazu, auch die Einwirkung von Tetrabromkohlenstoff allein auf Vinylchlorid zu untersuchen. Tatsächlich regt Tetrabromkohlenstoff schon bei 50° Vinylchlorid zur Polymerisation an. Ein Dilatometerversuch bei 70° mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Tetrabromkohlenstoff auf 1 Mol Vinylchlorid ist in Abb. 1 wiedergegeben.

¹ Vgl. J. W. Breitenbach und A. Schindler, Mh. Chem. 80, 429 (1949). — J. W. Breitenbach, Österr. Chem.-Ztg. 52, 222 (1951).

² J. W. Breitenbach und W. Thury, Exper. 3, 281 (1947).

³ J. W. Breitenbach und H. Karlinger, Mh. Chem. 82, 245 (1951). — J. W. Breitenbach und A. Fally, ibid. 84, 319 (1953).

Die am Ende des Versuches erreichte Kontraktion entspricht einem Polymerisationsumsatz von etwa 1,5%; die Anfangskontraktion entspricht daher einer Umsatzgeschwindigkeit von etwa 0,05%/Std. Die gebildeten Polymeren sind so niedrigmolekular, daß sie praktisch völlig im Monomeren gelöst bleiben; es tritt bis zum Ende des Versuches nur eine geringe Trübung auf. Auch mit Methanol können nur etwa 14% des Polymeren ausgefällt werden. Das gefällte Polymere hat einen mittleren Polymerisationsgrad $\bar{P} \sim 30$.

Der polymerisationsauslösende Vorgang ist offenbar der Zerfall einer C—Br-Bindung im Tetrabromkohlenstoff nach

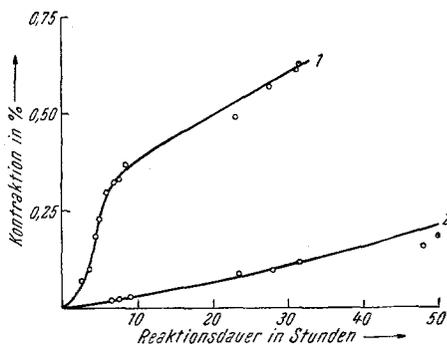
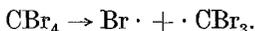
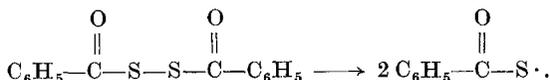


Abb. 1. Dilatometrische Messung der Polymerisation des Vinylchlorids bei 70°. Kurve 1: $2,16 \cdot 10^{-3}$ Mole Tetrabromkohlenstoff/Mol Vinylchlorid. Kurve 2: $1,13 \cdot 10^{-3}$ Mole Dibenzoyldisulfid/Mol Vinylchlorid.

Aus den bekannten Verhältnissen bei der Polymerisationsanregung mit Benzoylperoxyd läßt sich die Halbwertszeit dieser Reaktion bei 70° größenordnungsmäßig zu 300 Jahren abschätzen. Bei der Vinylchloridpolymerisation werden allerdings durch die oben erwähnte Übertragungsreaktion auf jeden Primärerfall zusätzlich sehr viele Tetrabromkohlenstoffmolekel umgesetzt.

2. Dibenzoyldisulfid.

Diese Verbindung interessierte uns als Schwefelanalogen zum Benzoylperoxyd. In Abb. 1 ist auch dafür eine dilatometrische Messung bei 70° wiedergegeben. Es entstehen hier verhältnismäßig hochmolekulare Produkte, die im Monomeren praktisch unlöslich sind, wie das allgemein bei Substanzen ohne ausgeprägte Übertragungs- oder Verzögererwirkung der Fall ist. Der Polymerisationsumsatz nach 50 Stdn. beträgt etwa 0,5%. Die radikalliefernde Reaktion kann in Analogie zum Benzoylperoxyd formuliert werden als



Eine ähnliche Abschätzung wie beim Tetrabromkohlenstoff ergibt dafür eine Halbwertszeit bei 70° von etwa 3000 Jahren, das ist rund das Millionenfache der Halbwertszeit der analogen Sauerstoffverbindung.

Dieses Geschwindigkeitsverhältnis würde quantitativ, unter sonst gleichen Bedingungen, durch eine um 10 kcal höhere Bindungsenergie der S—S-Bindung gegen die O—O-Bindung erklärt werden.

Notiz über Erdalkali-Ion-,Katalyse“.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel.*

(Eingelangt am 2. Juli 1953. Vorzulegen in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Ich setze „Katalyse“ zwischen Anführungszeichen, weil die seinerzeit vielgebrauchte Bezeichnung Kation-,Katalyse“ für durch Kationen bewirkte Beschleunigungen in Hinblick vor allem auf die wohlbekannten Überlegungen von *J. N. Brønsted*¹ den Sachverhalt nicht angemessen wiedergibt. Immerhin mag diese Bezeichnung ausnahmsweise dort Platz finden, wo es sich um Beschleunigungen durch Kationen handelt, die den theoretisch vorauszusehenden, das ist insbesondere den durch die ionale Konzentration bedingten Betrag *erheblich* überschreiten.

Eine solche Überschreitung ist mehrfach an Bariumionen, Kalziumionen, gelegentlich auch an Strontiumionen² beobachtet worden, so daß ich glaube — vielleicht in allzu verallgemeinernder Weise — von einem fallweise durch Erdalkaliion bewirkten Effekt sprechen zu können.

Die vorliegende Notiz bezweckt lediglich, die Aufmerksamkeit auf solche zur Zeit, soweit mir bekannt, nicht aufgeklärte Erscheinungen zu lenken. Mir selbst hat die Durchsicht der Literatur über *Cannizzaro*-Reaktionen, woselbst wohl der bemerkenswerteste Fall eines solchen Effektes, bewirkt durch Ba^{2+} -Ionen, vorliegt³, eine frühzeitige eigene Arbeit in Erinnerung gebracht, „Bariumionenkatalyse“⁴ der Wasserstoff-

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Z. physik. Chem. **102**, 169 (1922).

² *J. J. Blanksma* und *W. H. Zaaijev*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **57**, 727 (1938).

³ *K. H. Geib*, Z. physik. Chem., Abt. A **169**, 41 (1934); siehe auch die in der vorausgehenden Anmerkung zitierte Arbeit. — In diesem Zusammenhang seien ferner genannt: *O. Loew*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 270 (1888). — *H. v. Euler*, ebenda **38**, 2551 (1905); **39**, 36 (1906). — *E. A. Shilov* und *G. I. Kudryavtsev*, Doklady Akad. Nauk, U. S. R. **63**, 681 (1948); Chem. Abstr. **43**, 4651 (1949). — *E. Pfeil*, Chem. Ber. **84**, 229 (1951); **85**, 293 (1952); in den letztgenannten Arbeiten findet sich allerdings der in Rede stehende Effekt nicht durchwegs hinreichend isoliert. Siehe etwa auch *R. Cornubert* und *J. Peyrade*, C. r. acad. sci. Paris **230**, 600 (1950); *R. Cornubert* und *Cl. Renaud*, ebenda **230**, 897 (1950).

⁴ Mh. Chem. **34**, 171 (1913).