

Polymerisation und Depolymerisation.

Praktischer Teil.

Von

E. BARONI, Wien.

Mit 4 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	346
Polymerisation	347
Struktur und Polymerisationsfähigkeit	349
Katalyse und Strukturfragen bei Polymerisationsprozessen	349
A. Die einfache Doppelbindung	
I. Die Äthylenbindung	354
1. Lineare Verbindungen (Olefine)	354
a) Äthylen	354
b) Monosubstituiertes Äthylen	363
c) Symmetrisch disubstituiertes Äthylen	372
d) Asymmetrisch disubstituiertes Äthylen	373
e) Mehrfach substituiertes Äthylen	379
f) Mischpolymerisation von Olefinen	381
g) Alkylierungsprozesse bei der katalytischen Polymerisation von Olefinen	384
h) Polymerisation von Olefinen und Olefingemischen bzw. Paraffinen zu Benzin und Treibstoffen	387
i) Polymerisation von Olefinen zu Schmierölen	389
k) Halogen- und Sauerstoffderivate des Äthylens	389
2. Cyclische Verbindungen	394
II. Die C=O-Bindung	398
III. Die C=N-Bindung	403
IV. Die C=S-Bindung	403
B. Die einfache Dreifachbindung	
I. Die Acetylenbindung	404
1. Lineare Polymerisation des Acetylens	405
2. Sonstige Isopolymerisationen des Acetylens	406
3. Polymerisation der Acetylenhomologen	408
II. Die C≡N-Bindung	408
C. Die konjugierte Doppelbindung	
I. Die Gruppierung C=C—C=C	411
1. Lineare Verbindungen	411

a) Diene	411
b) Mischpolymerisate und technische Polymerisationen von Butadien	415
c) Alkylhomologe des Butadiens	417
d) Arylhomologe des Butadiens	426
e) Halogen- und Sauerstoffderivate der Butadiene	427
2. Cyclische Verbindungen (Cyclodiene)	430
a) Cyclopentadien	430
b) Cyclohexadiene	431
c) Furane	432
d) Pyrrole	432
II. Die Äthylenbindung in Konjugation zur aromatischen Bindung	433
1. Monoaryl-derivate des Äthylens	433
2. Asymmetrisch diaryliertes Äthylen	443
3. Symmetrisch diaryliertes Äthylen	445
4. Indene	446
5. Fluorene	448
6. Cumaron	449
7. Indole	450
III. Die Gruppierung $C=C-C=O$	450
1. Lineare Verbindungen	451
a) Aldehyde	451
b) Ketone	451
c) Säuren	453
2. Cyclische Verbindungen	455
IV. Die Gruppierung $C=C-C=N-$	457
V. Die Gruppierung $O=C-C=O$	457
D. Die kumulierte Doppelbindung	
I. Die Gruppierung $C=C=C$	458
II. Die Gruppierung $C=C=O$	458
III. Die Gruppierung $-N=C=O$	459
E. Weitere konjugierte Systeme	
I. Die Gruppierung $C\equiv C-C=C$	459
1. Aliphatische Systeme	459
2. Gemischte Verbindungen	461
II. Die Gruppierung $C\equiv C-C=O$	462
III. Die Gruppierung $C\equiv C-C\equiv C$	463
F. Die isolierte Mehrfachbindung	
1. Lineare Verbindungen	464
2. Cyclische Verbindungen	464
G. Cyclische Oxyde und makrocyclische Verbindungen	
1. Äthylenoxyd und Homologe	465
2. Polyester und Polylactone	467
H. Mischpolymerisationen	
I. Mischpolymerisate zweier Stoffe, wobei beide eine mehr oder weniger ausgeprägte Polymerisationstendenz aufweisen	469
II. Mischpolymerisate zweier Stoffe, wovon einer keine Polymerisationstendenz aufweist (Heteropolymerisation)	473

Einleitung.

Wenn der Organiker sich mit dem Gebiete der Polymerisation und Polykondensation vom katalytischen Standpunkte aus befassen will, so steht eine Fülle von Material und Erfahrungstatsachen zur Verfügung. Jedoch wird ihn die Durchsicht der einschlägigen Literatur vor eine Aufgabe stellen, die viel Zeit erfordert und in ihm gleichzeitig den nicht geringen Vorwurf laut werden läßt, daß die physikalisch-chemische Forschungsrichtung das vorliegende Tatsachenmaterial zwar um vieles umfangreicher, aber auf keinen Fall klarer gestaltet hat. Vorhandene Meßergebnisse beschränken sich nur auf wenige Stoffe und unterliegen sehr oft divergierenden Ansichten einzelner Bearbeiter hinsichtlich ihrer theoretischen Unterbauung. In geringem Maße muß der dargelegte Fehler auch den Organikern vorgeworfen werden, die eingehende Untersuchungen über Strukturfragen polymerer Produkte meist unterlassen oder nur mangelhaft durchgeführt haben.

Neben den grundlegenden Fragen der physikalisch-chemischen Richtung wird auch weiterhin die organische Chemie für die Synthese und Strukturforchung hochmolekularer Produkte ihren nicht bescheidenen Anteil haben und demgemäß von Bedeutung bleiben, wenn auch die klassischen Betrachtungsweisen in vielfacher Hinsicht den heutigen Anforderungen nicht mehr gerecht werden.

Als Grundlage für die Betrachtung polymerer Produkte ist immer das bis ins kleinste Detail gehende Studium des polymerisations- oder kondensationsfähigen Stoffes ausschlaggebend. Dieses Studium war bisher für den technischen Chemiker bei der Herstellung und Verarbeitung synthetischer Polymerer eine unerläßliche Voraussetzung und gestattete auch dem im wissenschaftlichen Sinne tätigen organischen Chemiker eine ebenso eindeutige Beurteilung und Betrachtungsweise.

Die wissenschaftliche Forschung der organischen Chemie darf für sich wohl das Recht in Anspruch nehmen, in den letzten Jahren durch ihre Ergebnisse der industriellen Chemie hochmolekularer Produkte weitestgehend den Weg gewiesen und — soweit es eben möglich war — auch ein annähernd klares Licht in die mannigfach verwickelten Reaktionsmechanismen gebracht zu haben. Eine vollkommene Lösung ist jedoch in keinem Falle vorhanden, wo die physikalisch-chemische Forschungsrichtung nicht die notwendige und letzte Ergänzung dazu geliefert hat.

Es muß daher als erlaubt gelten, wenn aus der vorhandenen Literatur in diesem Abschnitt nur jene Arbeiten eine *gebührende* Beachtung finden, die eine halbwegs einwandfreie und vor allem nach jeder Richtung untersuchte Reaktion behandeln, wobei stets als Kernpunkt die Zusammenhänge zwischen Struktur der polymeren Produkte und den bei der Polymerisation als katalytisch wirksam bekannten Einflüssen angesehen werden.

Die anscheinend kritiklose Aneinanderreihung der einzelnen Arbeiten wurde mit Absicht gewählt, um damit dem Leser die Uneinheitlichkeit der Materie und ihrer Bearbeitung vor Augen zu führen. Es muß daher der Vorwurf einer vielleicht für dieses Wissensgebiet unsystematischen Behandlung der Probleme unter nicht völliger Ausscheidung subjektiver Begriffsbildung gerechtfertigt erscheinen, wodurch nur der Anlaß zu intensiverer Forschung auf diesem Wissensgebiete gegeben ist.

Polymerisation.

Eingangs sollen die verschiedenen Grundlagen und Verfahren sowie Methoden der Polymerisation einer kurzen Betrachtung unterzogen werden.

Die Polymerisation bedeutet eine Vereinigung mehrerer Molekel einer Verbindung zu einem Produkt von gleicher prozentueller Zusammensetzung, jedoch einem Mehr- bis Vielfachen des ursprünglichen Molekulargewichtes. Dabei erfolgt die Vereinigung der einzelnen Moleküle im Polymerisat durch chemische Bindungen nach Art der homöopolaren Bindung.

Die Natur des Ausgangsstoffes bestimmt, ob die Fähigkeit Polymerisationsreaktionen einzugehen, vorhanden ist oder nicht. Neigung zur Polymerisation besitzen im allgemeinen Stoffe mit Mehrfachbindungen oder instabile Ringssysteme. Im Gegensatz zu Polykondensation wird während dieser Reaktion keine Atomgruppe abgespalten.

Das Ausmaß einer Polymerisationsreaktion schwankt innerhalb beträchtlicher Grenzen: neben den einfachen dimeren, trimeren und tetrameren Produkten können niedermolekulare (Molekulargewichte bis 10000, Hemikolloide), mittelpolymere (Mesokolloide vom Molekulargewicht bis zu 70000) und hochpolymere (Eukolloide) Polymerisate gebildet werden. Nur in den seltensten Fällen erhält man Produkte von bestimmtem Molekulargewicht; meist entsteht ein Gemisch Polymerhomologer.

Der Polymerisationsvorgang, der zu hochmolekularen Produkten führt, wird meist nach Art einer Kettenreaktion ablaufen. Eine polymerisationsfähige Verbindung wird durch äußere Einflüsse in einen aktiven Zustand übergeführt, der die Fähigkeit besitzt, weitere Molekel anzulagern, so daß stets am Ende des neu entstehenden Molekels aktive Endgruppen vorhanden sind, welche erst durch eine Nebenreaktion oder Desaktivierung zum Verschwinden gebracht werden, womit auch jede weitere Polymerisationsreaktion aufhört. Auf diese Weise tritt eine *Kettenpolymerisation* ein, bei der keine Wanderung von Atomen aufscheint. Andererseits kann aber durch Atomwanderung, z. B. Wasserstoff, eine ungesättigte Verbindung mit einem zweiten Molekel desselben Charakters reagieren und Anlaß zur Bildung eines dimeren Produktes geben, welches gleichfalls durch weitere Wasserstoffwanderung polymerisationsfähig wird. Diese Art der Reaktion bezeichnet man als *kondensierende* oder *unechte* Polymerisation. Im Gegensatz zur Kettenpolymerisation erhält man im letzteren Falle nur niedermolekulare Polymere.

Entscheidend für den Verlauf der Polymerisation ist die Art der Ausführung. Neben der Temperatur, welche den bedeutendsten Faktor darstellt, spielen auch Konzentrationsverhältnisse, Zusätze positiverer und negativerer Natur und der Zustand des zu polymerisierenden Stoffes eine Rolle. Es soll hier nur an die Polymerisationen in Gasphase, Lösung, Emulsion usw. erinnert werden, die alle deutlich zeigen, welche Faktoren zu berücksichtigen sind, um einwandfreie Ergebnisse zu gewährleisten. Allein nicht nur der Polymerisationsverlauf, sondern auch die Eigenschaften des Endproduktes im physikalischen Sinne stehen in ursächlichem Zusammenhang mit den genannten Größen.

Der umkehrbare Vorgang der Polymerisation ist die *Depolymerisation*, bei der eine Lösung der Atombindungen des polymeren Molekels erfolgt. Die Fähigkeit, bei einem Eingriff in die Bausteine, aus denen das Polymerisat aufgebaut ist, zu zerfallen, hängt in erster Linie von der Art der Atome und ihrer Bindung ab. In groben Zügen gesprochen, können die polymerisationsbeschleunigenden Faktoren auch als depolymerisationsfördernd angesehen werden. Handelt es sich um die Depolymerisation hochmolekularer Verbindungen mit fadenförmigem Aufbau,

so tritt die Umwandlung Polymer-Monomer viel eher ein als bei dreidimensional oder kugelig gebauten Produkten. Im letzteren Falle spielen Nebenreaktionen, Umlagerungen, chemische Reaktionen der Spaltprodukte eine Rolle und erlauben es nicht, die Depolymerisation als streng inverse Funktion zur Polymerisation in Anwendung zu bringen.

Manche Stoffe eignen sich sowohl zur Polymerisation als auch zur Polykondensation, z. B. kann Formaldehyd durch kondensierende oder Kettenpolymerisation in Polyoxymethylene übergehen, niedermolekulare Ringsysteme bilden oder schließlich unter Kondensation nach Art der Aldolkondensation (Zuckerbildung) reagieren.

Für die Polymerisation kommen entweder eine oder mehrere Verbindungen mit ungesättigtem oder instabilem Charakter in Frage oder auch Stoffe, die durch eine Sekundärreaktion Polymerisationsfähigkeit erlangen.

Die einfachste Form der Polymerisation, die sogenannte *Isopolymerisation*, benutzt die kettenförmige oder verzweigte Aneinanderreihung gleichartiger polymerisationsfähiger Grundmolekel.

Wird jedoch nicht eines, sondern zwei oder mehr Grundmolekel verschiedener Zusammensetzung der Polymerisation unterworfen, so spricht man von einer *Mischpolymerisation*. Der Bau derartiger Polymerisate ist meist kettenförmig und die Reihenfolge der in der Kette aufscheinenden Bausteine abwechselnd. Andererseits gelingt es auch durch den Einbau eines entsprechend gebauten Grundmolekels, Verzweigungen im Endprodukt zu erreichen, welches in seinen Eigenschaften und im Polymerisationsverlauf ein vollkommen anderes Verhalten aufweist.

Bei der *normalen Mischpolymerisation* tritt eine Verknüpfung zwischen zwei oder mehreren Grundmolekeln ein, wobei jedes einzelne polymerisationsfähig ist. Die Reihenfolge innerhalb des polymeren Produktes ist nicht immer regelmäßig, da unter Umständen Molekel der gleichen Stoffklasse teilweise mit sich selbst polymerisieren, was sehr wahrscheinlich ist, wenn man die verschiedenen Polymerisationsgeschwindigkeiten berücksichtigt: es tritt die Bildung gemischter Mischpolymerisate ein. Um jedoch die Einheitlichkeit innerhalb möglicher Grenzen zu halten, setzt man gewöhnlich während der Reaktion den am leichtesten polymerisierbaren Stoff im entsprechenden Maße zu.

Anderer liegt der Fall, wenn man zwei strukturell ähnliche, aber sehr verschieden polymerisationsfähige Stoffe zu einem Mischpolymerisat verarbeitet. Dieser Vorgang, *anormale Mischpolymerisation* oder *Heteropolymerisation* genannt, trifft z. B. bei den Maleinsäureanhydridadducten ungesättigter Stoffe zu. Interessant ist die Feststellung, daß gerade jene Stoffe zur Heteropolymerisation neigen, die sich bei der Isopolymerisation als unbrauchbar erweisen.

Zu derartigen Mischpolymerisaten rechnet man auch die Verbindungen, die aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen und z. B. Schwefeldioxyd entstehen. Diese Polysulfone weisen durchwegs einen hochmolekularen Charakter auf. Im vorliegenden Falle wird eine an sich nicht polymerisationsfähige Komponente mit einer anderen polymerisationsfähigen zu einem einheitlichen polymeren Produkt vereinigt.

Bei der Anwendung chemischer Agenzien im Verlaufe einer Polymerisation (Katalysatoren) treten an den polymerisationsfähigen und auch inerten Stoffen (z. B. Lösungsmitteln) eine Reihe von Reaktionen auf. Neben einer normalen Polymerisationsreaktion beobachtet man chemische Umsetzungen, die in einer Umwandlung der betreffenden monomeren Verbindung oder ihren niederen Polymeren durch Dehydrierung, Hydrierung, Alkylierung, Isomerisierung usw. besteht. Das Stadium derartiger Reaktionen ist schwierig und durch die Kom-

plexizität der Erscheinungen auch nicht einladend. Die bei diesen Prozessen aufscheinenden Polymerisate sind uneinheitlich und enthalten Produkte sekundärer Natur verschiedener Stoffklassen, man bezeichnet daher diesen Polymerisationsvorgang als *Verbund- oder konjunkte Polymerisation*.

In einigen Fällen wird eine Polymerisationsreaktion (Iso-, Misch- oder Verbundpolymerisation) mit einer hydrierenden Reaktion durch elementaren Wasserstoff in Anwesenheit von Katalysatoren verbunden; man spricht dann von *Hydropolymerisation*.

Es ist hier der richtige Platz, darauf hinzuweisen, daß bei den genannten Reaktionen, welche Grenzfälle darstellen, die zur Wirkung gelangenden katalytischen Einflüsse in vielen Fällen nicht beachtet oder eindeutig festgehalten wurden. Wie man an einzelnen Beispielen im Hauptteil erkennen kann, wurde und wird in den wenigsten Fällen — selbst bei einfach gebauten polymerisationsfähigen Stoffen, diesen Erscheinungen Rechnung getragen. Das auf diese Art und Weise erhaltene Beweismaterial genügt daher meist nicht zur vollständigen Erhärtung irgendwelcher theoretischer Grundlagen.

Struktur und Polymerisationsfähigkeit.

Eingehende Untersuchungen über die Struktur organischer Substanzen und wie und in welchem Ausmaße diese befähigt sind, Polymerisationsreaktionen einzugehen, liegen in großer Anzahl vor, und es erübrigt sich, an dieser Stelle näher darauf einzugehen¹.

Katalyse und Strukturfragen bei Polymerisationsprozessen.

Die älteren über die Polymerisation entwickelten Anschauungen benützen die Ausbildung „radikalartiger“ Zwischenstufen, d. h. die Bildung eines aktivierten monomeren Moleküls (unpaares Elektron), das sich stets in der folgenden Reaktionskette unter Erhaltung seines Radikalcharakters nach Anlagerung weiterer Moleküle erhält, bis durch eine Nebenreaktion eine weitere Anlagerung unterbunden wird, somit der radikalartige Zustand aufgehoben wird².

Die neuesten Anschauungen sehen in der Ausbildung polarer Grenzordnungen³ eine Erklärung für den Reaktionsweg, um so mehr, als bei der mittels Katalysatoren angelösten Polymerisationsreaktion diese infolge ihres äußeren Atom- bzw. Molekülbaues polarisierend auf z. B. die einfache Doppelbindung

¹ BURK, THOMPSON, WEITH, WILLIAMS: Polymerization. New York: Reinhold Publishing Corp. 1937. — CAROTHERS: Chem. Reviews 8, 353 (1931). — EGLOFF und Mitarbeiter: J. phys. Chem. 35, 3489—3552; 36, 1457—1520; Chem. Reviews 14, 287—383 (1934). — ELLIS: Chemistry of Synthetic Resins. New York 1935. — FISHER: Chem. Reviews 7, 51—138 (1930). — HOUWINK: Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen. Leipzig 1934. — KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 3. Aufl. Berlin 1939. — MEERWEIN: Polymerisation und Depolymerisation in HOUBENS Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 2, S. 593—639. Leipzig 1925. — MEYER, MARK: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930. — MOUREU, DUPRAISSE: Chem. Reviews 3, 113—162 (1927). — NOBTON: Polymerization. New York 1935. — SCHEIBER, SÄNDIG: Die künstlichen Harze. Stuttgart 1929. — STAUDINGER: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. — WHITEY und Mitarbeiter: Canad. J. Res. 6, 203—225, 280—291 (1932); Ind. Engng. Chem. 25, 1204—1211, 1338—1348 (1933).

² Vgl. SCHULZ: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 265 (1941). — STAUDINGER, FROST: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2351 (1935).

³ Vgl. MÜLLER: Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 115. Berlin 1940.

(Verschiebung der π -Elektronen) wirken und sich unter Umständen sogar einzubauen vermögen (Komplexbildung).

So wie fast jede chemische Reaktion, so sind auch die Polymerisationsprozesse sehr stark durch Zusätze oder Einflüsse der mannigfaltigsten Art nach verschiedener Richtung lenkbar.

Unter den Beschleunigern können auf Grund der chemischen bzw. physikalischen Natur folgende Gruppierungen vorgenommen werden:

- a) Hauptvalenzmäßig abgesättigte Moleküle, z. B. Metallhalogenide, Säuren, Peroxyde, Alkalialkyle,
- b) freie Atome oder Radikale¹ und
- c) Licht, besonders kurzwelliger Natur.

Katalysatoren im eigentlichen Sinne kann man nur in der ersten Gruppe antreffen. Ihrer Wirkung nach lassen sich die Beschleuniger bzw. Verzögerer (Inhibitoren) in drei Klassen einteilen, je nachdem, welcher der drei folgenden Teilvorgänge der Polymerisationsreaktion, die durch reaktionskinetische Messungen unterschieden werden können, von ihnen beeinflusst wird.

Eine Polymerisation kann beschleunigt oder verzögert werden:

1. wenn der Primärvorgang (Aktivierungsreaktion, Startreaktion),
2. wenn die Kettenreaktion (Polymerisationsreaktion, Wachstumsprozeß) und
3. wenn die Abbruchreaktion

beeinflusst werden.

Bei der Untersuchung der positiv oder negativ wirksamen Katalyse muß man sich stets vor Verallgemeinerungen hüten, da die außerordentlich chemische Verschiedenheit der wirksamen Substanzen (ganz abgesehen von den in den seltensten Fällen berücksichtigten Reinheitsgraden) und die Mannigfaltigkeit ihrer möglichen Wirkungsweisen in Betracht zu ziehen sind. Es ist z. B. nicht unwahrscheinlich, daß der Beschleuniger oder Verzögerer nur in einen der drei genannten Teilvorgänge eingreift, andererseits aber unter Umständen sich die Wirkung auch über zwei oder drei Vorgänge in komplexer Form erstreckt². Schließlich können auch — wie an Hand zahlreicher Beispiele in der Literatur gezeigt wird — verschiedene Nebenreaktionen, die sowohl mit oder aber auch ohne den Polymerisationskatalysator hervorgerufen werden, eine weitgehende Änderung vor allem in der Struktur der Endprodukte oder der niedermolekularen Zwischenstoffe zur Folge haben, so daß dadurch besonders bei erhöhter Temperatur das Bild des eigentlichen Polymerisationsprozesses in seiner ursprünglichen Erscheinung vollkommen verwischt wird (z. B. Isomerisierung, Hydrierung, Dehydrierung, Cyclisierung, Alkylierung usw.)

Von Interesse ist die Betrachtung der verschiedenen Ansichten über den Polymerisationsvorgang, der durch Säuren oder sauer reagierende Substanzen katalysiert wird, da an Hand zahlreicher Beispiele ein genaues Eingehen auf die erste Stufe der Reaktion, die *Dimerisierung*, und damit eine Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Katalysatorwirkung ermöglicht zu werden scheint (vgl. S. 310).

Eine kurze Zusammenstellung soll die bisher vorliegenden Grundlagen streifen. Die Behandlung der Katalysatoren anderer Stoffklassen (mit möglicher Ausnahme der Metallhalogenide) wurde absichtlich *nicht* durchgeführt³, da der

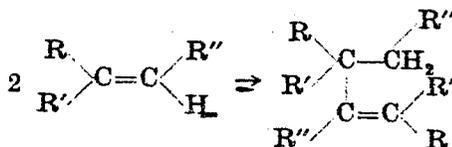
¹ Vgl. die grundlegende Arbeit von SCHULZ: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 265, 618 (1941) sowie WILLIAMS: J. chem. Soc. [London] 1938, 246, 1096; 1940, 775.

² Zum Beispiel wirkt Alkalimetall bei der Butadienpolymerisation auf Start und Kette ein, während Sauerstoff Start und Abbruch beeinflussen.

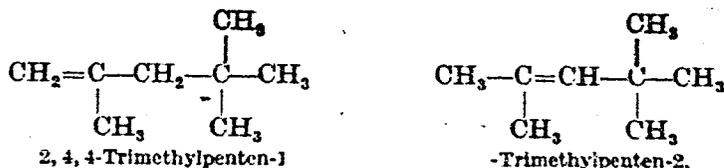
³ Eine eingehendere Behandlung dieses Abschnittes findet sich bei BREITENBACH, S. 315 ff.

organische Chemiker hier kaum irgendwelche Anhaltspunkte über ihre Wirkungsweise durch Isolierung niedermolekularer Produkte und ihre Konstitutionsermittlung in der Literatur finden wird.

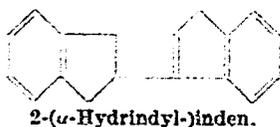
Nimmt man für die Bildung des Dimeren eines Olefins, welche durch Säuren katalysiert wird, eine *Wasserstoffwanderung* an, so würde sich folgendes Bild formelmäßig wiedergeben lassen:



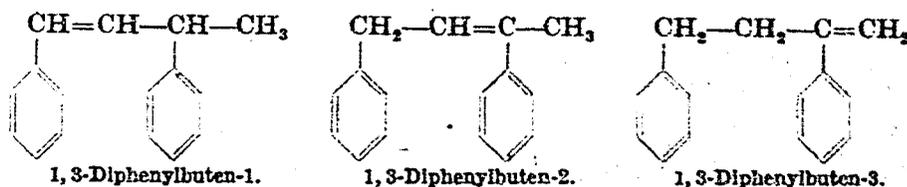
Nach diesem Schema scheinen sich zu dimerisieren z. B. Isobuten zu



Inden zu



Styrol zu



Daß dabei Isomerisierungen möglich sind, ist nicht von der Hand zu weisen¹, ebenso das Eintreten von Ringschlüssen (z. B. gesättigtes Distyrol).

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure und auch Phosphorsäure nehmen BUTLEROW² und IPATIEFF³ die Bildung von bis zu bestimmten Temperaturen beständigen *Estern* der Säure mit den Olefinen und *keine* Wasserstoffwanderung an, was sie durch Versuche, z. B. am Isobuten⁴, Propen⁵ usw., bewiesen haben. Die Esterbildung würde auch das Auftreten von isomeren Formen der dimeren und höhermolekularen Produkte erklären (z. B. 3-Methylbuten-1 mit Schwefelsäure zu 3-Methylbuten-2⁶).

Im Gegensatz dazu steht MICHAEL⁷ mit seiner Auffassung, wonach derartig zwangsläufig nach obigem Schema zu erwartende Austauschreaktionen *nicht* ablaufen sollen. Nach Meinung BUTLEROWS und MICHAELS müßten nämlich verschiedene Säuren trotz gleichem pH einen verschiedenen Polymerisationsverlauf herbeiführen, was jedoch nach den praktischen Erfahrungen⁸ *nicht* zutrifft.

Vielleicht kann man aus den neueren Arbeiten IPATIEFFS den Hinweis entnehmen, daß die eigentliche Katalysatorwirkung der Säure in der Ausbildung

¹ Vgl. z. B. Tabelle 2 und S. 366, 369. ² Liebigs Ann. Chem. 189, 44 (1877).

³ Vgl. S. 365. ⁴ Vgl. S. 373ff. ⁵ Vgl. S. 367.

⁶ IPATIEFF: Oil Gas J. 37 (46), 86 (1939).

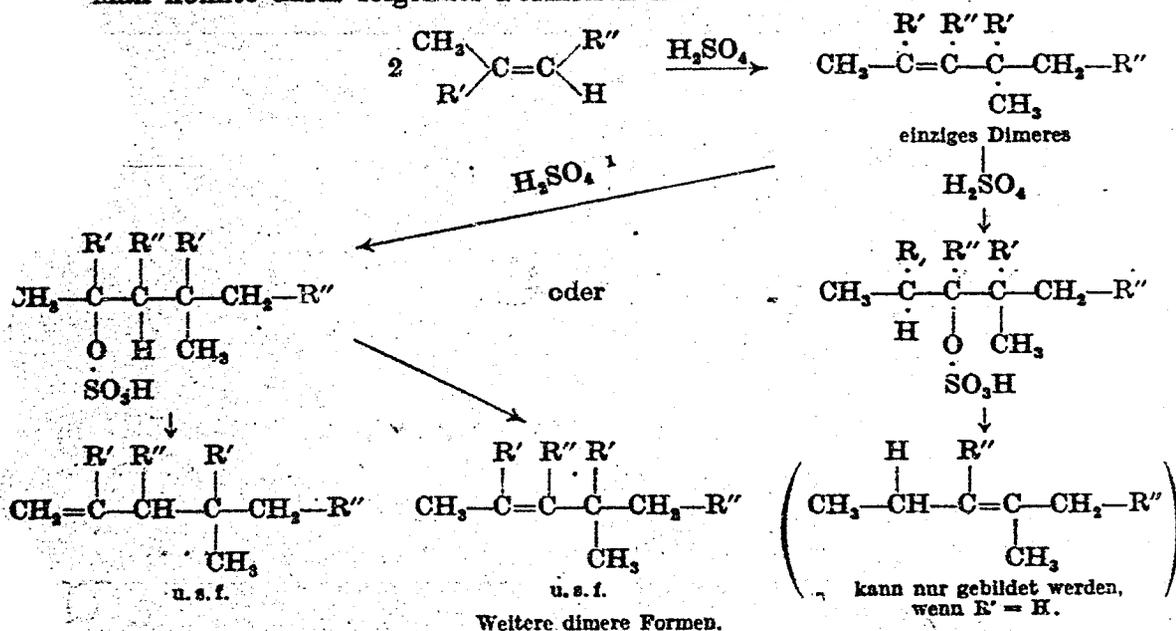
⁷ J. prakt. Chem. (2) 60, 439 (1899).

⁸ SCHMETZ-DUMONT und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 207 (1938).

nur eines Produktes (Ester) besteht und erst bei weiterer Reaktion oder erhöhter Temperatur durch Zerfall des Esters als Zwischenprodukt die Möglichkeit zur Ausbildung verschiedener strukturisomerer Formen gegeben ist.

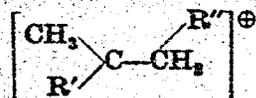
Die Einwirkung von Phosphorsäure bei 30° führt nämlich zur Ausbildung nur eines Dimeren und eines Trimeren, während bei 130° drei dimere und vier trimere Formen aus Propen entstehen.

Man könnte dafür folgendes Formelschema entwerfen:

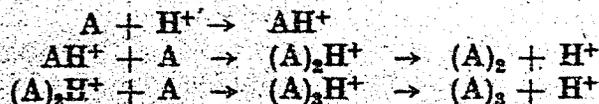


Das Mengenverhältnis der entstehenden Produkte im Gemisch wird durch die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Systeme, durch Säurekonzentration und Temperatur bestimmt.

Nach WHITMORE² soll sich bei der Polymerisation der Äthylenbindung mit Säuren vorerst durch *Protonenanlagerung* (also keine Esterbildung) ein positives Carbeniumion bilden:



das befähigt ist, ein weiteres Molekül ungesättigter Natur zu addieren, wodurch ein neues Carbeniumion gebildet wird:



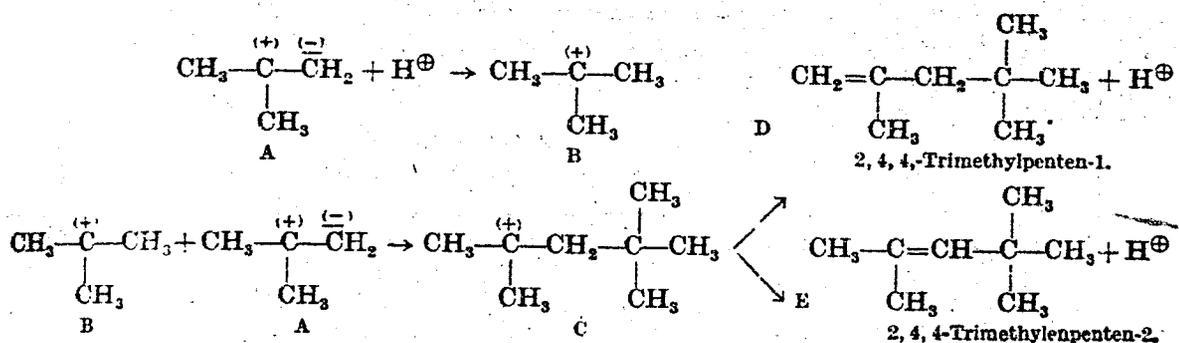
Es entsteht auf diese Weise das ungesättigte Dimere durch Protonenabspaltung, eine Wasserstoffwanderung findet somit *nicht* statt. Auch CH₃-Gruppen können unter entsprechenden Bedingungen Protonenlieferanten sein, wobei ein isomeres Dimerisationsprodukt gebildet wird³.

¹ Die Konzentration der Säure bedingt, ob die Ionen H⁺ und (SO₃H)⁻ oder HO⁻ und SO₃H⁺ sich addieren, wie WIELAND [Ber. dtch. chem. Ges. 58, 20 (1926); 54, 1770 (1921)] nachweisen konnte. In unserem Falle soll die Reaktion einer Säure hoher Konzentration angenommen werden.

² Ind. Engng. Chem. 26, 94 (1934).

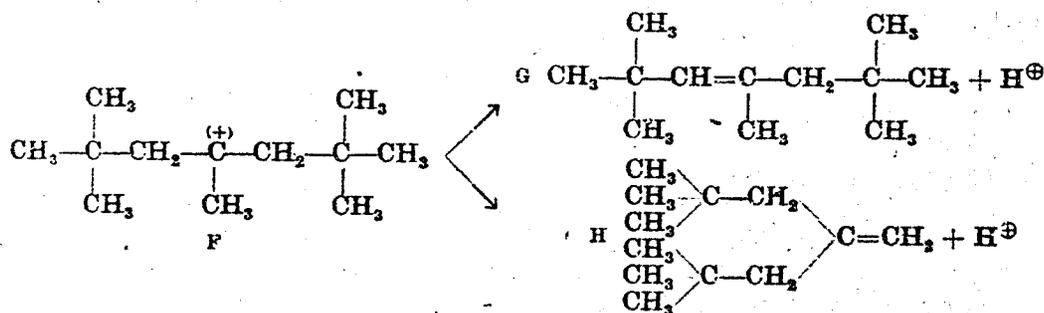
³ Vgl. BRUNNER, FARMER: Mesomerie des Tetramethyläthylens. J. Chem. Soc. [London] 1937, 1039. — WOOSTER, RYAN: J. Amer. chem. Soc. 54, 2419 (1933).

Am Beispiel des Isobuten soll der Vorgang festgehalten werden:

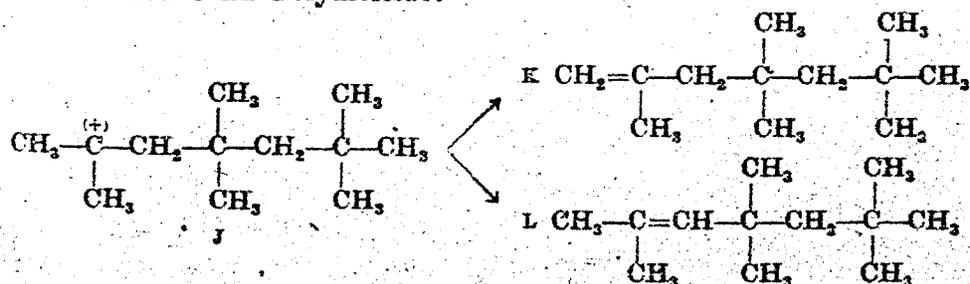


Es entstehen aus dem Isobuten somit zwei Dimere, isomere Isooctene, und zwar im Verhältnis 4:1 (siehe beim Isobuten S. 373)¹.

Faßt man die einzelnen Phasen des Vorganges zusammen, so hat man stets ein Gemisch der Produkte A, B, C, D und E vorliegen, das selbstverständlich mit verschiedener Geschwindigkeit weitere Reaktionen unter den einzelnen Partnern ermöglicht. Z. B. reagieren B und D zu Produkt F:



und man kommt dann zu den trimeren Formen des Isobutens, die nach WHITMORE 2,2,4,6,6-Pentamethylhepten-3 (G) und unsymmetrisches Dineopentyläthylen (H) sein müßten. Tatsächlich soll Triisobuten diese beiden Formen enthalten, was aber an keiner Stelle in der Literatur durch ausreichende Versuche belegt erscheint. Das Produkt aus der Reaktion von B und E wurde bisher nicht aufgefunden. Hingegen finden sich die trimeren Formen 2,4,4,6,6-Pentamethylhepten-1 (K) und 2,4,4,6,6-Pentamethylhepten-2 (L) als Reaktionsprodukt aus A und C im Polymerisat:



Leider sind nähere Angaben über die physikalische Kennzeichnung — abgesehen von kaum ausreichenden Strukturbeweisen auf chemischem Wege — in den einschlägigen Arbeiten nicht vorhanden, so daß die Theorie als solche allein bestehen bleiben muß; eine genaue experimentelle Unterbauung fehlt.

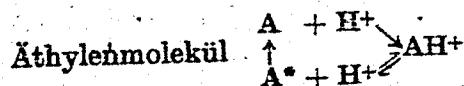
¹ WHITMORE und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 54, 3706, 3710 (1932); 53, 3186 (1931).

Wie schon erwähnt, werden auch die verschiedenen Theorien von den tatsächlichen praktischen Ergebnissen in wenig einwandfreier Weise gestützt, da man mit mannigfaltigen Nebenreaktionen beim Polymerisationsprozeß rechnen muß, worauf WACHTER¹ in einer zusammenfassenden Arbeit deutlich hingewiesen hat.

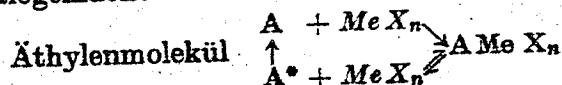
Eine Deutung des Reaktionsschemas von WHITMORE, das von verschiedenen Seiten angezweifelt wurde, haben in veränderter, aber grundsätzlich gleicher Form SPARKS, ROSEN und FROLICH² in neuerer Zeit vertreten.

Ein Punkt dürfte auch im Schema von WHITMORE nicht stichhaltig sein, und zwar ist es die Metallhalogenidkatalyse, die in vielen Erscheinungsformen der Säurekatalyse gleichzustellen ist, aber notwendigerweise eine Wasserstoffwanderung und keine Protonenaddition zur Erklärung des Polymerisationsvorganges fordert.

SCHMITZ-DUMONT und seine Schule³ nehmen daher für die Dimerisierung der einfachen Äthylenbindung eine Prototropie an, d. h. es reagieren zwei aktivierte Äthylenmoleküle durch Anlagerung und abschließende Wasserstoffwanderung. Die Aktivierung erfolgt durch Anlagerung und Wiederabspaltung von katalytisch wirkenden Protonen bzw. bei den Metallhalogeniden durch Polarisation, und es entstehen Produkte AH als Vorstufe der aktiven Molekel, was nachstehendes Schema näher erläutern soll.



bzw. bei den Metallhalogeniden:



Das Produkt AMeX_n kann in manchen Fällen sogar als beständig isoliert werden, z. B. (2 Indol) · SnCl₄⁴.

Die unter Umständen eintretende Ringbildung dimerer Produkte, die gleichfalls mit der H-Ionenkatalyse in Zusammenhang zu bringen ist, haben FARMER⁵ und TAYLOR⁶ eingehender diskutiert. (Siehe S. 419, 423, 438, 444.)

A. Die einfache Doppelbindung.

I. Die Äthylenbindung.

1. Lineare Verbindungen.

a) Äthylen.

Als den einfachsten Vertreter der polymerisationsfähigen organischen Stoffe kennt man das Äthylen.

Als Begleitstoff oder Abfallprodukt der verschiedensten technischen Prozesse der organischen Großindustrie hat es große Bedeutung im wirtschaftlichen Sinne erlangt, zumal seine Polymerisationsprodukte außerordentlich wertvolle Motorentreibstoffe darstellen. Die in den letzten Jahren immer mehr in den

¹ Ind. Engng. Chem., 2d. Edit. 80, 822 (1938).

² Trans. Faraday Soc. 35, 1045 (1939).

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 71, 207 (1938).

⁴ Mitunter bilden sich auch Komplexe, die eine weitere Polymerisation verhindern, z. B. Acrylester und Zinntrichlorid. — Vgl. auch HUNTER, YOHE: J. Amer. chem. Soc. 55, 1248 (1933).

⁵ Trans. Faraday Soc. 35, 1034 (1939).

⁶ Trans. Faraday Soc. 35, 921 (1939).

vordergrund getretene technische Verwertung der thermischen Zersetzungsprodukte von Erdölfractionen minderen Wertes oder geringer Verwendungsfähigkeit brachte ein zunehmendes Interesse für die Polymerisation von Äthylen und seinen nächsten Homologen.

Die Polymerisationsfähigkeit des Äthylens ohne Verwendung von katalytisch wirksamen Zusätzen ist außerordentlich gering, und es bedarf höherer Temperaturen, um diese merkbar zu machen. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, geeignete Polymerisationsbeschleuniger zu finden, die es gestatten, die Polymerisation zu einem brauchbaren Ergebnis zu führen und damit Kohlenwasserstoffe von verschieden hohem Molekulargewicht gewinnen zu können.

Während die *thermische* Polymerisation in *Abwesenheit* von Katalysatoren hauptsächlich zu gesättigten Kohlenwasserstoffen *cyclischer* Natur führt (siehe Acetylen), erreicht man unter Zuhilfenahme von Beschleunigern die Bildung meist ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Olefine) und den dazugehörigen Isomeren, den Cycloparaffinen, die stets einer weiteren Reaktion unter dem Einfluß von Katalysatoren unterworfen sind, und daher es nicht erlauben, ein klares Bild von den Teilvorgängen zu gewinnen.

Die erste Erwähnung in der Literatur über die Polymerisation von reinem Äthylen finden wir bei DAY¹, der bei der thermischen Behandlung (350—450°) in Glasgefäßen die Bildung flüssiger, also höherer Olefine beobachtete. Da eine nähere Beschreibung der Glassorte nicht angegeben ist, so muß die katalytische Wirksamkeit der Glasoberfläche im gewissen Sinne als positiv angesprochen werden. Es ließen sich mehrere ähnliche Beispiele anführen, worauf aber im Rahmen dieses Abschnittes verzichtet wird.

Im Gegensatz zur genannten Arbeit steht die Feststellung von RUSSELL und HOTTEL, die bei der homogenen thermischen Polymerisation von Äthylen eine katalytische Wirksamkeit der Glasoberfläche verneinen².

Wenn man von der allgemeinen Beobachtung BUTLEROWS und GORIANOWS absieht, so findet man in der Literatur erst bei IPATIEFF und ROUTALA³ eine eingehende Behandlung und Diskussion der Wirksamkeit von Zusätzen bei der Äthylenpolymerisation.

In Anwesenheit von Aluminiumoxyd bei einem Druck von 70 at und 240° konnten die genannten Autoren eine weitgehende *Verbundpolymerisation* herbeiführen und isolierten aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch eine geringe Menge flüssiger Kohlenwasserstoffe, die aus Paraffinen und Naphthenen bestanden. Bei der Anwendung von wasserfreiem Zinkchlorid (70 at, 240 bzw. 275°, 50 bis 60 Stunden Reaktionsdauer) ließen sich aus 40 l Äthylen und 5—6 g Katalysator 22 g flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch gewinnen. Die nähere Untersuchung des Endproduktes ergab das Vorliegen von Paraffin-Kohlenwasserstoffen, Olefinen und Naphthenen. Mithin war ebenfalls eine *Verbundpolymerisation* eingetreten. Bei der Verwendung von Aluminiumchlorid unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurden bedeutend weniger Naphthene erhalten.

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den Endprodukten und ihrer engeren Zusammensetzung bei der *thermischen* und *katalytisch* beeinflussten Polymerisation von Äthylen bei *höheren* Temperaturen scheint nicht zu bestehen⁴.

¹ Amer. Chem. J. 8, 153 (1886). — Siehe auch BUTLEROW, GORIANOW: Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 561 (1873).

² Ind. Engng. Chem. 30, 183 (1938).

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 2978 (1911); 46, 1748 (1913). — Vgl. auch ASCHAN: Liebigs Ann. Chem. 324, 23 (1902), der AlCl₃ unwirksam fand.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 2984 (1911).

Wird Äthylen im Stahlautoklaven bei 60 at und *Raumtemperatur* mittels Aluminiumchlorid (oder Borfluorid)¹ polymerisiert, so werden schließlich im Reaktionsprodukt zwei rein äußerlich unterscheidbare Fraktionen erhalten. Im oberen Teil des Gemisches, das ölige Konsistenz besitzt und dessen Menge mit der Versuchsdauer wesentlich zunimmt, finden sich praktisch nur gesättigte Kohlenwasserstoffe mit C₁₀ bis C₄₅ (Cycloparaffine). Die Dichte schwankt um den Wert von 0,8.

Im unteren Gemisch, welches pastenartigen Charakter aufweist, finden sich die Komplexverbindungen von Aluminiumchlorid und Kohlenwasserstoffen, deren Menge mit dem Zusatz an Katalysator zusammenhängt. Nach Zersetzung dieses Produktes mit Wasser und Abtrennung der anorganischen Stoffe hinterbleibt ein Kohlenwasserstoffgemisch, in dem Olefine und etwas cyclische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden können. Die Dichte dieser Fraktion schwankt im Werte zwischen 0,845 und 0,866.

Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Polymerisationsvorganges läßt sich durch Temperaturerhöhung^{1,4} weitgehend vergrößern, jedoch wird damit die Lebensdauer des Katalysators wesentlich verkürzt.

Die gleiche Reaktion läßt sich in Anwesenheit von *Verdünnungsmitteln* durchführen². Dabei ist aber zu beachten, daß *keine* aromatischen Stoffe Verwendung finden dürfen, da sonst FRIEDEL-CRAFTSSCHE Reaktionen eintreten: In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß die während des Prozesses entstehenden Aromaten natürlich durch das anwesende Äthylen unter der Wirkung von Aluminiumchlorid alkyliert werden. Es scheinen daher immer Äthylbenzole im Reaktionsprodukt in geringer Menge auf³.

NASH, STANLEY und BOWEN² haben die in Anwesenheit von Verdünnungsmitteln (Petroläther, Benzin) durchgeführte Polymerisation von Äthylen mittels Aluminiumchlorid eingehend untersucht (100 g Katalysator, 100 g Petroläther [Kp. 60—80°, frei von Aromaten], 55 at, 46—550 Stunden, ständiger Ausgleich des Druckabfalls) und die Brom- und Jodzahlen der einzelnen Fraktionen bestimmt. Daraus läßt sich auch der Charakter der einzelnen Kohlenwasserstoffe bestimmen. Während für die obere Reaktionsschicht, die wie schon erwähnt, aus cyclischen Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n} besteht, niedere Brom- und Jodzahlen zu erwarten sind — was auch mit der Praxis übereinstimmt —, geben die durch Zersetzung der Aluminiumchloridkomplexe erhältlichen Produkte folgerichtig höhere Werte in der Bromzahl.

WATERMAN und LEKDERTSE⁴ haben sich ebenfalls eingehend mit der Untersuchung der einzelnen Polymerisationsprodukte von Äthylen, in Pentan unter Druck mit Aluminiumchlorid gewonnen, beschäftigt. Als Kriterium für die Struktur der entstandenen Produkte wurde nach vorangegangener Hydrierung die refraktometrische Messung herangezogen.

Eine genaue Untersuchung der Reaktionsprodukte mit Hilfe einer PODBIELNIAK-Kolonne⁵ führten IPATIEFF und GROSSE⁶ aus, nur war die Polymerisation im letzteren Falle ohne Verwendung eines Verdünnungsmittels vor sich

¹ STANLEY: J. Soc. chem. Ind. 49, 349 T (1930). — NASH, STANLEY, BOWEN: Petroleum Times 24, 799 (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 877. — Vgl. Amer. P. 1989425, 1934896.

² NASH, STANLEY, BOWEN: l. c. — Vgl. auch Amer. P. 2183154.

³ Siehe IPATIEFF, v. GROSSE: J. Amer. chem. Soc. 58, 915 (1936) und auch MALISHEV: J. Amer. chem. Soc. 57, 893 (1935).

⁴ Trans. Faraday Soc. 32, 251 (1936). — WATERMAN, TULLENERS: Chim. et Ind. 29, 496 (1933) und auch NASH, STANLEY: J. Instr. Petrol. Technologists 16, 830 (1930).

⁵ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 5, 119, 135 (1933).

⁶ J. Amer. chem. Soc. 58, 915 (1936). — Vgl. auch NASH: J. Instr. Petrol. Technologists 16, 313 (1930) und Ann. 3, S. 355.

gegangen. Gleichzeitig wird auch der Einfluß von freier Salzsäure in den Kreis der Betrachtungen gezogen. Während reinstes Aluminiumchlorid keine polymerisierende Wirkung selbst bei 50 at und 10—50° ausübt, rufen Spuren von freiem HCl oder Wasser sofort Reaktion hervor. Über diese Erscheinung soll am Ende dieses Abschnittes gesprochen werden (vgl. S. 363).

Bei den angeführten Aluminiumchlorid-Äthylenpolymerisationen verläuft die Reaktion bei *Raumtemperatur* in einem anderen Sinne als die rein thermische. Damit ist auch die Möglichkeit gegeben, die Reaktion innerhalb gewisser Grenzen zu lenken und Produkte von einheitlicher Form zu erhalten¹.

Neben Aluminiumchlorid wurden auch andere Katalysatoren, wie Zinkchlorid, Zinntetrachlorid und Titantetrachlorid, versucht. In allen Fällen werden viel geringere Mengen an flüssigem Polymerisat erhalten, wobei gleichzeitig gezeigt wird, daß mit derartigen Katalysatoren keineswegs höhermolekulare Produkte gebildet werden².

In der Gesamtheit des Polymerisationsvorganges von Äthylen mit Metallhalogeniden und insbesondere mit Aluminiumchlorid kann man folgende Stufen unterscheiden:

1. Echte Polymerisation unter Bildung von Olefinen.
2. Isomerisierung derselben zu Cycloparaffinen unter dem Einfluß der Katalyse.
3. Neben der Isomerisierung (Ringbildung) findet bei höherer Temperatur (ab 120°) auch Dehydrierung und Hydrierung (Wasserstoffdisproportionierung) statt (Cycloolefine, Aromaten, Paraffine), der sich
4. schließlich noch die Spaltung (Crackung) der Paraffine zu Olefinen und niederen Paraffinen anschließt³.

Das Gesamtbild ist das einer *Verbundpolymerisation*, die wir stets bei Metallhalogenidkatalysen antreffen. Eine gewisse Ähnlichkeit in der Wirkung zeigen auch Säuren.

Eine genaue Untersuchung der Wirksamkeit von *Komplexen* des Aluminiumchlorids bei Raumtemperatur wurde von HUNTER und YOHE⁴ vorgenommen. Während reines Aluminiumchlorid mit Äthylen unter geringer Absorption zu einem roten Öl führt, liefern Aluminiumchlorid-Äther- und Aluminiumchlorid-Dimethylanilin-Komplexe zu keiner Polymerisation, selbst bei Temperaturen um 100°.

Damit wäre unter Umständen die in letzter Zeit vertretene Anschauung, wonach die *Metallhalogenide*, wie zum Beispiel Aluminiumchlorid, Borfluorid durch die in ihren Molekülen vorhandene Octettlücke eine Polarisierung der Äthylenbindung hervorrufen und damit das Molekül zur Polymerisation angeregt wird, bestätigt. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß diese Erklärungsweise in den wenigsten Fällen experimentell gestützt wurde und man daher derartige Behauptungen bzw. Annahmen nur teilweise als Grundlage für die Erklärung der Polymerisationstendenz, hervorgerufen durch Katalyse, verwenden kann.

Bei der Polymerisation von Äthylen unter Druck (53 at) bei *erhöhter* Temperatur (150°) im rotierenden Stahllautoklaven unter Anwendung von Aluminiumchlorid und Aluminiumpulver ergibt sich ein vollkommen anderes

¹ Vgl. SULLIVAN, VOORHEES, NEELEY, SHANKLAND: Ind. Engng. Chem. 23, 604 (1931). — Eine genaue Untersuchung über die Struktur der bei der Hochdruckpolymerisation mittels Aluminiumchlorid entstehenden schmieröhlähnlichen Produkte wurde in letzter Zeit von HESSELS, VAN KREVELLEN, WATERMAN [Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 697 (1940)] durchgeführt. — Vgl. auch KOCH: Brennst.-Chem. 18, 121 (1937); 19, 337 (1938). ² STANLEY: J. Soc. chem. Ind. 49, 349 T (1930).

³ Vgl. Mc-AFFEE-Verfahren.

⁴ J. Amer. chem. Soc. 55, 1250 (1933).

Bild¹. Es wird eine homogene, klare, braun gefärbte Masse erhalten, die im wesentlichen aus *Aluminiumalkylen* besteht. An der Luft tritt Erwärmung ein und mit Wasser eine heftige Reaktion. Der Reaktionsverlauf ist durch den Zusatz von metallischem Aluminium in vollkommen andere Bahnen gelenkt, es unterbleibt die Bildung von mit reinem Aluminiumchlorid erhältlichen zwei flüssigen Phasen (siehe oben).

Wird statt Aluminiumchlorid und Aluminium Aluminiumdiäthylchlorid verwendet, so liefert Äthylen unter ähnlichen Bedingungen niedere Homologe¹.

Berylliumchlorid führt unter Druck bei *Raumtemperatur* bzw. beim Erhitzen auf 200° zu einer *Verbundpolymerisation* (2 l Autoklav, 30 g Katalysator, Druck bei 200° 110 at, Druckabfall nach 24 Stunden etwa 60 at). Die im Autoklaven befindlichen Reaktionsprodukte sind teils gasförmig, teils flüssig. Nach entsprechender Kondensation und Reinigung lassen sich folgende Ausbeuten an den einzelnen Produkten feststellen:

- 3,5 g vom Siedebereich —5° bis 20°, Butene und Pentene.
- 21,5 g vom Siedebereich 22° bis 70°, Isohexan, n-Hexan neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen gleicher C-Anzahl, Pentene und Pentane,
- 29,5 g vom Siedebereich 71° bis 170°,
- 39,0 g vom Siedebereich 170° bis 300°,
- 26,0 g viscoses, braunes Öl als Rückstand.

Sämtliche Fraktionen sind *ungesättigter* Natur, die höhersiedenden stärker als die niedrigsiedenden.

In vorliegendem Falle wird bei *höherer* Temperatur gearbeitet als bei Aluminiumchlorid, dabei ist das sich ergebende Bild jedoch fast das gleiche. Wird die Reaktionstemperatur niedriger gewählt, so steigt die Ausbeute an höhersiedenden Anteilen und umgekehrt².

Die Verwendung von Phosphorsäure bei *höherer* Temperatur und erhöhtem Druck führt beim Äthylen zu einer *Verbundpolymerisation*³. Zum Beispiel gibt 90proz. Phosphorsäure unter den verschiedenen Bedingungen folgendes Reaktionsbild:

Bei 250°: 60 at, 24 Stunden, nichtkondensierbare Gase enthalten 93,7% Äthylen neben Äthan und Wasserstoff.

Fraktionierung der flüssigen Polymeren (162 g) ergibt, daß

37% zwischen 40—110°	27% zwischen 225—300°
26% „ 110—225°	7% „ 300—340°

übergehen. Nachgewiesen wurden Olefine, Naphthene, Paraffine und Aromaten.

Bei 280°: 60 at, 8 Stunden, dazwischen zweimal Äthylen aufgepreßt. Nichtkondensierbare Gase enthalten 93% Äthylen. *Fraktionierung* der flüssigen Polymeren (433 g) ergibt, daß

31% zwischen 40—110°	25% zwischen 225—314°
33% „ 110—225°	6% „ 314—325°

übergehen. Fraktion 1 enthält 21% Olefine, 79% Paraffine, keine Naphthene, Fraktion 2 23% Olefine, 77% Paraffine und Naphthene⁴, Fraktion 3 nur Naphthene und Aromaten, ebenso Fraktion 4.

¹ HALL, NASH: J. Instn. Petrol. Technologists 23, 679 (1937); 24, 471 (1938).

² BREDERECK, LEHMANN, SCHÖNFELD, FRITZSCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1414 (1939).

³ IPATIEFF, PINES: Ind. Engng. Chem. 27, 1364 (1935). — Weiter IPATIEFF, CORSON: Über die Verbundpolymerisation („conjunct polymerization“) von Äthylen zu Gasolin. Ebenda 38, 684, 860 (1936). — SULLIVAN, VORRHEES, NEELEY, SHANKLAND: Zu Schmierölen. Ebenda 28, 604 (1931). — Siehe S. 387, 388.

⁴ Bei den Paraffinen und Olefinen überwiegt die Isostruktur.

Bei 300°: 60 at, zweimalige Beschickung, ergibt folgende Resultate:

Fraktion	Olefine	Paraffine	Naphtlene	Aromaten
110—160°	33 %	10 %	57 %	—
160—225°	24 %	—	72 %	4 %
225—270°	27 %	—	37 %	36 %
270—310°	20 %	—	10 %	70 %
310—335°	28 %	—	10 %	62 %
335—360°	25 %	—	10 %	65 %

Bei 330° ist das Bild ähnlich, jedoch enthalten die Abgase weit mehr Wasserstoff (25 %) und Paraffine (26 %). In den höhersiedenden Anteilen des Polymerisats finden sich überwiegend Aromaten.

Interessant ist das Auftreten von Isobutan, das mit zunehmender Temperatur und Verlängerung der Reaktionszeit mengenmäßig sprunghaft steigt. Die Isobutanbildung erklärt sich durch die Hydrierung des intermediär gebildeten Dimeren. Unter bestimmten Bedingungen (Katalyse!) gehen die Dimeren, Buten-1 oder Buten-2 in Isobuten über, welches hierauf zu Isobutan hydriert wird¹ (siehe S. 363).

Für den *Reaktionsmechanismus* konnten folgende experimentell fundierte Grundlagen geschaffen werden:

1. Äthylen vereinigt sich mit der Phosphorsäure zum Äthylphosphat, welches über das Bariumsalz identifiziert werden konnte.

2. Bei höherer Temperatur zerfällt das Äthylphosphat, und es bilden sich Olefine und Naphtlene.

3. Durch Dehydrierung werden die Naphthenkohlenwasserstoffe in Aromaten übergeführt.

4. Die entstehenden Olefine werden gleichzeitig (meist nach vorhergehender Isomerisierung) hydriert und geben Paraffine (siehe Isobutanbildung und das Auftreten von Wasserstoff im Restgas).

Nach PETERS und WINKLER² wirkt Phosphorsäure auf Trägersubstanzen in derselben Weise wie flüssige Phosphorsäure.

Für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Verbundpolymerisation, hervorgerufen durch Phosphorsäure allein, war es notwendig, nachzuweisen, ob bei Zusatz eines *wasserstoffübertragenden Katalysators* die Bildung von Aromaten und Isoparaffinen zunimmt. Dieser Beweis wurde von KOMAREWSKY und BALAI³ durch Verwendung von Nickeloxyd und Nickel bei der Phosphorsäurepolymerisation experimentell erbracht. Bei 300° 50 at und 6 Stunden Reaktionsdauer, wobei der Phosphorsäure 10 % ihres Gewichtes an Nickeloxyd und Nickel zugesetzt wurden, ließ sich ein flüssiges Polymerisat in 52proz. Ausbeute gewinnen. An Hand der nebenstehenden Tabelle 1, welche die Fraktionierung in den Grenzen zwischen 100 und 225°

Tabelle 1.

Fraktion ° C	Gehalt an		
	Paraffinen %	Naphtlenen %	Aromaten %
100—160	10	57	—
160—225	—	72	4
121—151	68,9	12,9	3,8
151—180	30,8	22,3	21,9
180—225	5,4	19,9	57,0

anzeigt, kann man die vermehrte Bildung von Aromaten erkennen. Man wird also im Gegensatz zur rein thermischen Polymerisation durch Zusatz eines *Dehydrierungskatalysators* die vermehrte Umwandlung der Paraffine und Na-

¹ IPATIEFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 86, 2008 (1903). — IPATIEFF, SDZITOWECKY: Ebenda 40, 1827 (1907). — EGLOFF u. a.: Amer. Chem. Soc. Meeting Baltimore 1930, Teil I.

² Brennstoff-Chem. 17, 366 (1936).

³ Ind. Engng. Chem. 80, 1051 (1938).

phthene in Aromaten erreichen. Besonders in den höheren Fraktionen scheinen fast nur aromatische Kohlenwasserstoffe vorzuliegen, während der Anteil an höher-siedenden Paraffinen (*Isomerisierung!*) zurückgeht und der Prozentsatz an Naphthenen allmählich abinkt. Durch diese Arbeit ist ein Beweis für die *dritte* und *vierte* Reaktionsstufe der katalytischen Polymerisation der Olefine (siehe S. 359) sowohl durch Säuren als auch möglicherweise durch Metallhalogenide geliefert, wobei aber bemerkt werden muß, daß erst *erhöhte* Temperaturen zu einem solchen Bild führen. Die *thermische* Polymerisation mit Nickelmetall allein führt, abgesehen von Isomerisierung und anderen Erscheinungen, gleichfalls zur reichlichen Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen (bei 300° 33% Ausbeute!) und ergänzt damit das theoretische Bild in ausgezeichneter Weise. In diesem Zusammenhang ist auch auf eine Arbeit von BÖSEKEN¹ hinzuweisen, der bei Verwendung von 5% SO₂ enthaltender Schwefelsäure und Kupfersulfat-Mercurosulfat, also einem zusätzlichen Oxydationskatalysator zur Polymerisation von Äthylen, zu dem gleichen Ergebnis wie bei der Verbundpolymerisation mit Säuren oder Metallhalogeniden kam².

Eine außerordentlich technisch wichtige Polymerisation von *Äthylen* bei Raumtemperatur (20–25°) und erhöhtem Druck (50 at, 150 Stunden) mittels 4,5 Gewichtsteilen Borfluorid und 1,5 Gewichtsteilen Nickelpulver beschreiben IPATIEFF und GROSSE³. (Über die Bedeutung des Ni-Zusatzes wird im Abschnitt Polymerisation der Olefine zu Benzin und Treibstoffen [S. 387] und Alkylierungsreaktion [S. 384] gesprochen.) Unter den einzelnen Fraktionen scheint ein großer Prozentsatz von Butenen auf, die für die weitere Dimerisierung zu Isocetenen wertvoll sind⁴. In guter Ausbeute erhält man z. B. *Buten-2*, wenn flüssiges *Äthylen* mit Borfluorid bei 8–10° und 50 at Druck in möglichst kurzer Reaktionszeit über Nickel geleitet wird⁴. Auch andere Metalle besitzen diese dimerisierende Wirkung.

Weitere Arbeiten, die sich mit der Verwendung von feinverteiltem Nickel (neben Borfluorid) als Katalysator beschäftigen, sind jene von HOFMANN⁵ und OTTO⁶ (siehe S. 389).

Läßt man *Äthylen* bei etwa 110° auf Phosphorpentoxyd, welches auf Bimsstein niedergeschlagen ist, unter normalem Druck einwirken, so bemerkt man eine lebhaftere Adsorption, und es entstehen trimere, tetramere und pentamere Produkte, die man durch Extraktion aus dem Katalysator entfernen kann. Mit Phosphorpentoxyd läßt sich somit die Polymerisation in ihrer Geschwindigkeit wesentlich *erhöhen*, und es entstehen nur niedermolekulare Produkte, so daß man von einer Isopolymerisation sprechen darf⁷.

Führt man die gleiche Polymerisation unter Druck aus und verwendet ein Gemisch von Phosphorpentoxyd und Lampenruß, so gewinnt man innerhalb zweier Stunden bei 260° und 65 at etwa 40% Polymere. Das flüssige Destillat enthält Olefine, gesättigte Kohlenwasserstoffe und Aromaten, letztere in einer

¹ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 486 (1929).

² Vgl. in diesem Zusammenhang die Arbeit von IPATIEFF, COBSON: Über die *selective* Hydrierung von Olefinen, z. B. Diisobuten, in Gegenwart von Aromaten durch Nickel. Ind. Engng. Chem. 30, 1039 (1938).

³ J. Amer. chem. Soc. 57, 1617 (1935). — Vgl. auch BUTLEROW, GORIANOW: Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 561 (1873); Liebigs Ann. Chem. 169, 147 (1873). — BUTLEROW: Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 1605 (1876); Liebigs Ann. Chem. 189, 44 (1877) und weiter DRP. 505265, 512959, 513862 und die Polymerisation zu Buten-2: E. P. 326322, Amer. P. 1939425.

⁴ DRP. 545397; E. P. 326322; F. P. 632055, 855602; Amer. P. 1989425.

⁵ Petrol. Times 23, 508 (1930). — F. P. 632768.

⁶ Brennstoff-Chem. 8, 321 (1927). — Vgl. auch DRP. 505265; F. P. 632768; E. P. 293487; Polymerisation zu hochmolekularen Produkten.

⁷ DESPAXIER: Bull. Soc. chim. France (5) 3, 2047 (1935).

Menge von etwa 5%¹. Stellt man die Katalysatorwirkung von Phosphorperoxyd und Phosphorsäure gegenüber, so läßt sich auf Grund der erhaltenen Reaktionsprodukte *kein* wesentlicher Unterschied feststellen. Nur insofern kann man eine Vermutung über verschiedene Wirkungsweise aussprechen, als die Phosphorsäure stets Wasser enthält, während Phosphorperoxyd wasserfrei ist. Es ist in keiner Arbeit eine endgültige Feststellung getroffen, ob *Spuren von Wasser* die Aktivität des Phosphorperoxyds bei der Polymerisation beeinflussen.

In diesem Zusammenhang muß auch auf die *alkylierende* Wirkung des Phosphorperoxyds hingewiesen werden, die sich in gleicher Weise wie beim Aluminiumchlorid feststellen läßt².

Die *thermische* Polymerisation des Äthylens wird nach den Feststellungen von STORCH³ durch Spuren von Sauerstoff wesentlich beschleunigt und führt neben anderen höheren Kohlenwasserstoffen gesättigter und ungesättigter Natur in guter Ausbeute zu Butenen. Die *Hochdruckpolymerisation* (500—3600 at, 100—400°) in Anwesenheit von Sauerstoff führt zu Produkten von fettartiger Konsistenz, wahrscheinlich einem Gemisch von hochmolekularen Paraffinen und Aromaten. Nähere Angaben über die Zusammensetzung werden nicht gemacht⁴.

Mit der positiv katalytischen Wirkung von Sauerstoff steht auch die negative Wirkung von *Sulphydrylverbindungen* in Einklang⁵. Ein Zusatz von z. B. 0,1% *Äthylmercaptan* vermindert die Polymerisationsgeschwindigkeit um das 10fache. Unter den erhaltenen Produkten überwiegen Butene und Hexene.

Eine genaue Untersuchung der Wirkung von *Nickelkatalysatoren* auf die Polymerisation in *Wasserstoffatmosphäre* wurde von SCHUSTER⁶ vorgenommen. Durch Desorption nach vorangegangener Hydrierung wird die Polymerisationsgeschwindigkeit von Äthylen zu Buten-2 gemessen.

Für die technische Gewinnung von Octenen (Octanbenzine) ist die Verwendung von Zinkchromit als Polymerisationskatalysator bei 70 at und 450° wichtig⁷.

Aluminiumoxyd, Silicagel, Kupfer und Kobalt wurden in einem Temperaturbereich von 200—300° auf ihre polymerisierende Wirkung untersucht. Besonders bei Verwendung von Kobalt tritt eine stark exotherme Reaktion ein, unter Bildung farbloser, ziemlich hoch siedender Polymerer und geringer Kohlenstoffabscheidung. Thoriumoxyd, Uranoxyduloxyd, Zinkoxyd, Lithiumoxyd in Spuren aktivieren den Kobaltkatalysator in besonderer Weise. Nickel läßt sich an Stelle des Kobalt verwenden und scheint auch geeigneter zu sein, da die Reaktion bei merklich niedrigerer Temperatur einsetzt. Wird Silicagel als Träger verwendet, so sinkt die Aktivität des Katalysators, wenn auch die Ausbeute an Polymerisationsprodukten befriedigend ist.

Mit einem *Kobalt-Silber-Katalysator* lassen sich mehr flüssige Polymere erzeugen als mit einem *Kobalt-Kupfer-Katalysator*, wobei aber in beiden Fällen die Ausbeute an flüssigen und niedermolekularen Polymeren im umgekehrten Verhältnis zur Menge an Kupfer oder Silberzusatz steht. Am besten erweist sich ein Kupfer- oder Silbergehalt von etwa 20%.

Ein *Kobalt-Silber-Uranoxyduloxyd-Kieselgur-Katalysator* (10:2:2:12) liefert z. B. bei 290° unter normalen Druck 235 ccm flüssige Polymere je cbm Äthylen.

¹ MALISHEW: Petroleum 82, Nr. 19, 1 (1936); 28, Nr. 17, 7 (1932); Ind. Engng. Chem. 28, 190 (1936).

² MALISHEW: J. Amer. chem. Soc. 57, 883 (1935); Öl Kohle Erdöl Teer 14, 479 (1938). — GIBAN: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 126, 592 (1898); 129, 984 (1899).

³ J. Amer. chem. Soc. 56, 374 (1934).

⁴ Amer. P. 2188465.

⁵ STORCH: J. Amer. chem. Soc. 57, 2598 (1935).

⁶ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38, 614 (1932); Z. physik. Chem., Abt. B 14, 249 (1931). — Vgl. auch hier die dimerisierende Wirkung von Nickel.

⁷ MORGAN, INGLESON, TAYLOR: Petrol. Times 24, 1024 (1930).

Durch einen Zusatz an Thoriumoxyd kann man die Ausbeute auf 290 ccm erhöhen. Es erübrigt sich darauf hinzuweisen, daß Gaseschwindigkeit und Temperatur von wesentlichem Einfluß auf die Ausbeute sind¹.

Ein *Eisenkatalysator* (Röst- und Fällungskontakt) zeigt im Bereich von 300—400° nur geringe polymerisierende Wirkung, und die vorhandene nimmt sehr rasch ab. Am besten eignet sich in dieser Reihe ein Kontakt aus Eisen-Kupfer-Uranoxyd-Gemischen, mit dem man aus 16 l Äthylen in 4 Stunden bei 350° 1,7 ccm flüssige Polymere erhält. Geringe Mengen *Alkali* scheinen die Aktivität herabzusetzen.

Ein *Nickelkatalysator* (Fällungskontakt) wird durch Spuren von Kaliumcarbonat in seiner Wirkung günstig beeinflusst und eine besondere Aktivität zwischen 240 und 270° erreicht. Zusätze von *Blei-, Kupfer- und Silberoxyden* vernichten die Wirksamkeit, während reines Kupfer in Mengen unter 0,5%, Uranoxyduloxyd, Chromoxyd und Manganoxyd günstig wirken. Aluminiumoxyd und Vanadinpentoxyd scheinen ohne Einfluß zu sein. Hingegen wirkt Aluminiumoxyd bei *Nickel-Mangan-Kontakten* aktivitätserhöhend.

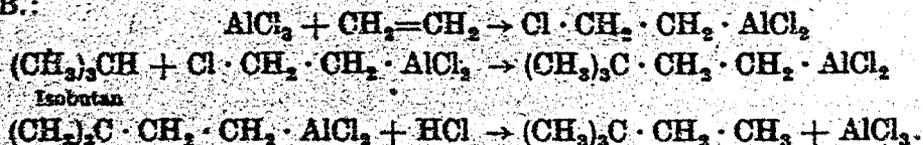
Die Polymerisationswirkung der einzelnen Kontakte hängt nicht allein von der Reduktionstemperatur, sondern auch von der *Krystallstruktur* derselben in hohem Maße ab.

Der Polymerisationsmechanismus soll mit diesen Katalysatoren nicht über Butadien, sondern über Acetylen als Zwischenprodukt laufen, womit auch die Bildung von Aromaten erklärt werden könnte. Leider sind in dieser Arbeit keinerlei genaue Angaben über die Zusammensetzung der erhaltenen Polymerisationsprodukte enthalten, nur eine genaue Beschreibung der Herstellungsverfahren der einzelnen Kontakte wird gegeben¹.

Erwähnenswert sind noch die durch *Aceton* und *Äthyljodid* photosensibilisierten Äthylenpolymerisationen, die in die Reihe von durch *freie Radikale* angeregten Polymerisationsprozesse zu stellen sind².

Rückblickend auf die bisher genannten Polymerisationsvorgänge des *Äthylens*, hervorgerufen durch Metallhalogenide und Säuren mit Bildung von aliphatischen und aromatischen (bei letzteren ist auch Phosphorpentoxyd wirksam) Kohlenwasserstoffen, läßt sich stets eine *alkylierende* Reaktion feststellen. Ausgenommen ist dabei nur das *Borfluorid*, das reine Isopolymerisationen bewirkt³. Während die Aromaten Äthylderivate liefern, scheinen die bei der Verbundpolymerisation entstehenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe nach folgendem Schema noch weiter im Reaktionsgemisch Umsetzungen einzugehen:

Z. B.:



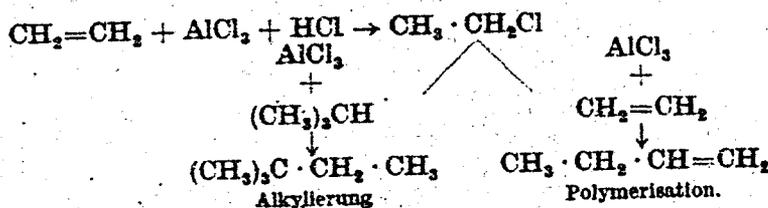
¹ YOSHIMI KONIKAI: J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. 39, 447 B (1936); 40, 236 B (1937); 41, 22 B (1938). — Siehe auch WALKER: J. phys. Chem. 31, 961 (1927). — Über die Wirkung von Aluminiumoxyd bei höheren Temperaturen vgl. MAILHE, RENAUDIE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 191, 265 (1930). — IPATIEFF, KLJUKWIN: Ber. deutsch. chem. Ges. 58, 4 (1925).

² TAYLOR, JUNGERS: Trans. Faraday Soc. 33, 1353 (1937). — JORIS, JUNGERS: Chem. Zbl. 1938 II, 678. — JUNGERS: Ebenda 1940 II, 1701.

³ Vgl. OBERFELL, FREY: Oil Gas J. 38 (28), 50 (1939); Refiner natur. Gasoline Manufacturer 18, 486 (1939). — IPATIEFF, v. GROSSE: J. Amer. chem. Soc. 57, 1616 (1935). — Borfluorid alkyliert nur bei Anwesenheit bestimmter Zusätze Isoparaffine mit Olefinen, während Aluminiumchlorid allein sämtliche niederen Olefine mit allen Kohlenwasserstoffen zur Reaktion bringt [IPATIEFF u. a.: J. Amer. chem. Soc. 58, 913 (1936). — F. P. 823 592, 851 032; Amer. P. 2 180 374].

Nach der *Reaktionsgleichung* wirkt *HCl* als Promotor, und es müßte somit in Abwesenheit des letzteren nur Polymerisation und keine Alkylierung stattfinden (siehe S. 356). Es dürften aber, wie alle praktischen Versuche zeigen, Säure- bzw. Wasserspuren auch bei der Polymerisationsreaktion wirksam sein, denn *reinstes Aluminiumchlorid* regt Äthylen *nicht* zur Polymerisation an. Daraus ist ersichtlich, wie verwickelt die beim Polymerisationsprozeß auftretenden Nebenvorgänge sind und wie eine Reaktion mit einer ganz anders gearteten in innigem Zusammenhang steht.

Eine andere Art den Reaktionsgang formelmäßig festzulegen, wäre dann folgende:



In beiden Fällen läßt sich die Entstehung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit *Isostruktur* (Isopentan, Isohexan usw.) erklären¹, wobei aber stets im ursprünglichen Paraffinkohlenwasserstoff ein tertiäres C-Atom vorhanden sein muß. Die Entstehung derartiger mit tertiärem C-Atom ausgestatteter Paraffine, z. B. Isobutan im Polymerisationsverlauf (Verbundpolymerisation), kann durch folgenden Modellversuch wahrscheinlich gemacht werden:

n-Buten, das echte Dimere des Äthylens, läßt sich leicht bei der Einwirkung von Säure in Isobuten verwandeln (Alkylwanderung). Dieses wird bei 330° glatt in Anwesenheit von z. B. Phosphorsäure durch Wasserstoff in das *Isobutan* übergeführt. *n*-Butan selbst wird durch AlCl_3 oder AlBr_3 in das für Flugbenzin als wertvolles Ausgangsprodukt erwünschte Isobutan verwandelt².

Es sind somit die oben angeführten Polymerisationsreaktionen des Äthylens *keine* wahren Polymerisationsprozesse. Das Auftreten von cyclischen und intramolekularen Alkylierungen der entstandenen Olefine zu Naphthenen, die Bildung von Aromaten durch Dehydrierung und das Auftreten von Paraffinen und Isoparaffinen durch Isomerisierung und Hydrierung der Olefine (*Wasserstoffdisproportionierung*) lassen in keiner Weise den Reaktionsmechanismus einfach erscheinen. Die Erscheinung der „*Verbundpolymerisation*“ beschränkt sich aber nicht nur auf die Wirkung von Metallhalogeniden, sondern auch von Säuren bzw. Phosphorperoxyd, wobei besonders bei den Säuren die Konzentrationsverhältnisse neben den Temperaturen maßgebend sind³, denn nur höhere Konzentrationen bewirken neben der Olefinbildung auch die Entstehung von Isoparaffin- und Naphthenkohlenwasserstoffen bzw. Aromaten und auch Cycloolefinen.

b) Monosubstituiertes Äthylen.

Für das Studium der Polymerisationsreaktionen ist vor allem die Kenntnis der Struktur der *dimeren* Produkte ausschlaggebend, d. h. man kann durch Aufklärung der Strukturverhältnisse ein klares Bild vom Reaktionsverlauf erhalten.

Beim niedersten Vertreter des einfach substituierten Äthylens, dem *Propen*, findet man durch die an der Doppelbindung vorhandene Methylgruppe mehrere

¹ IPATIEFF: Atti X. Congr. int. Chim. Roma 2, 747 (1938); J. Amer. chem. Soc. 57, 1722 (1935); 58, 919, 2339 (1936); Ind. Engng. Chem. 28, 222 (1936). — Vgl. S. 384ff.

² WILSON: Chem. and Ind. 58, 1095 (1939). — MONTGOMERY, McATEER, FRANK: Amer. chem. Soc. Meeting, Baltimore 1939, Teil I.

³ Siehe z. B. IPATIEFF, PINES: J. org. Chemistry 1, 464 (1936). — NAMEKIS und Mitarbeiter: Chem. Zbl. 1937 I. 819 usw.

Tabelle 2. Die Struktur der Dimeren von Propen und Butenen

Mögliches C-Gerüst beim dimeren Propen	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$
Dimere gefunden beim Propen		Tetramethyl- äthylen S. 368		2-Methyl- penten-2 S. 366—368
Buten-1	(3,4-Dimethyl- hexen-2) ¹ S. 369	—	(3,4-Dimethyl- hexen-2) ¹ S. 369	—
Buten-2	3,4-Dimethyl- hexen-2 S. 372	—	3,4-Dimethyl- hexen-2 S. 372	—
Isobuten	2,4,4-Trimethyl- penten-1 S. 373	—	—	—

Anmerkung: Die Pfeile bedeuten mögliche und teilweise auch experimentell 822 (1938). — IPATIEFF: Oil Gas J. 87 (46), 86 (1939).

Möglichkeiten zur Bildung dimerer Produkte und kann versuchen, auch für die weiteren homologen Äthylene (Butene) die Strukturverhältnisse festzulegen. An Hand der obigen Tabelle sollen die theoretisch möglichen Ergebnisse und die tatsächlich experimentell festgestellten Verhältnisse vergleichsweise angeführt werden.

Propen. IPATIEFF hat sich eingehend mit der katalytischen Wirkung von Phosphorsäuren bei der Polymerisation von Propen und auch anderen Olefinen beschäftigt². Die dabei aufgefundenen Zwischenstufen der Reaktion haben ein gutes Bild von den sich abspielenden Umlagerungen bzw. Anlagerungen gegeben und sind für das genaue Studium der Olefinpolymerisation grundlegend gewesen. Im Gegensatz zum Äthylen scheinen bei seinen Homologen, die eine steigende Polymerisationstendenz aufweisen, mehr *Isopolymerisationen* vor sich zu gehen, wodurch der Reaktionsmechanismus leichter übersehbar ist, wie schon BUTLEROW und GORIANOW³ bei der Säurepolymerisation des Propen erkannt haben.

Läßt man *Propen* mit bestimmter Geschwindigkeit (8,5 l je Stunde) durch 166 g 100proz. Phosphorsäure bei 51 at in 204° unter steter Entfernung der entstehenden flüssigen Reaktionsprodukte einströmen, so kann man nach 312 Stunden 5960 ccm flüssiges Polymerisat (55% Ausbeute) isolieren. Nach Destillation bzw. Fraktionierung können genauere Analysen zur Identifizierung der einzelnen Kohlenwasserstoffe bzw. ihrer Gruppen vorgenommen werden. Die schwer kondensierbaren Gase enthalten 61% Propen, 2% Propan, 2,6% Iso-

¹ 3,4-Dimethylhexen-2 ist, nach den physikalischen Daten zu schließen, wahrscheinlich vorhanden [IPATIEFF u. a.: Ind. Engng. Chem. 27, 1069 (1935)].

² Catalytic Reactions at High Pressures and Temperature. S. 567. New York: Mc-Millan Co. 1936. — IPATIEFF, CORSON, ECLOFF: Ind. Engng. Chem. 27, 1067 (1935); Amer. P. 1660631. — Vgl. auch MARDEN: Motorkraftstoffe Bd. 1, S. 388. Berlin 1942.

³ Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 196, 561 (1873).

unter besonderer Berücksichtigung von möglichen Isomerisierungen.

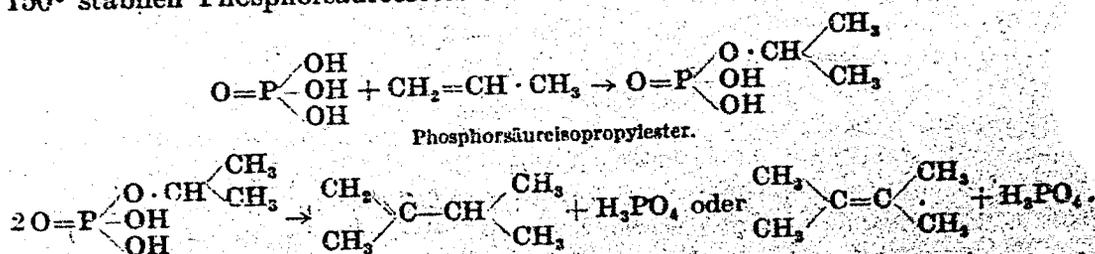
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	Sekundär- produkte
4-Methyl- penten-1 S. 367					3-Methyl- penten-2 S. 366
3,4-Dimethyl- hexen-1 S. 369		3,4-Dimethyl- hexen-1 S. 369			
5-Methyl- hepten-1 S. 369	5-Methyl- hepten-3 S. 369	5-Methyl- hepten-1 S. 369	5-Methyl- hepten-3 S. 369		5-Methyl- hepten-2 S. 369
3,4-Dimethyl- hexen-1? S. 372	3,4-Dimethyl- hexen-2 S. 372	(3,4-Dimethyl- hexen-1?) S. 372	3,4-Dimethyl- hexen-2 S. 372		
2,4,4-Tri- methyl- penten-1 S. 373	2,4,4-Tri- methyl- penten-2 S. 373				

nachweisbare Isomerisierungen, vgl. WACHTER: Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 30,

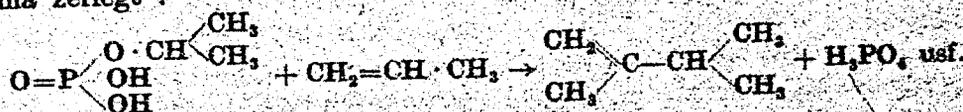
butan und 2,8% n-Dutan neben Wasserstoff und anderen Gasen. Es ist somit eine Verbundpolymerisation eingetreten. Arbeitet man bei 135—200° und 1—15 at Druck, so polymerisiert sich das Propen fast nur zu Olefinen mit Isostruktur, besonders groß ist die Menge von Nonenen neben Hexenen und Dodecenen. Naphtene und Aromaten fehlen fast gänzlich.

Interessanterweise ist der reine, *ungebrauchte* Phosphorsäurekatalysator bei der Propenpolymerisation viel weniger wirksam als einer der vorher zu Polymerisation von Butenen verwendet wurde¹.

Auch hier wird wieder für den Reaktionsmechanismus die Bildung eines bis 150° stabilen Phosphorsäureesters als erste Stufe angenommen.



Durch Zersetzung dieses Esters könnte das Dimere gebildet werden, oder durch Einwirkung eines weiteren Moleküls Propen wird der Ester nach folgendem Schema zerlegt²:



¹ IPATIEFF, CORSON, EGLOFF: Ind. Engng. Chem. 27, 1067 (1935).
² IPATIEFF: Ind. Engng. Chem. 27, 1067 (1935). — Vgl. auch IPATIEFF, CORSON, PINES: Ebenda 28, 684, 860 (1936). — GAYE: Ebenda 25, 1122 (1933). — SULLIVAN, RUTHERFORD, KUENTZEL, WAGNER: Ebenda 27, 1072 (1935). — F.P. 812909.

Welchen Verlauf die Umsetzung nimmt, muß einer weiteren Untersuchung überlassen werden. Bisher sind die Meinungen noch geteilt. Vor allem müßten genaue Studien über den Einfluß von Katalysatoren auf die Isomerisierungen, d. h. auf die Verlagerung der Doppelbindung im Verlaufe der Reaktion vorliegen.

Wie schon erwähnt, zerfällt der nach IPATIEFF¹ als Zwischenprodukt gebildete Phosphorsäureester ab 150°, und es findet normale Isopolymerisation statt. Werden höhere Temperaturen angewandt, dann tritt immer mehr die Verbundpolymerisation in Erscheinung.

Eine eingehende Diskussion und Wiederholung der Versuche mit einem Propen, welches 4,5% Propan enthält (damit wird auch der Alkylierungsvorgang Paraffin-Olefin in den Reaktionsverlauf hineingetragen), haben IPATIEFF und PINES² vorgenommen, und in fast 90proz. Ausbeute konnten flüssige Polymere, die bis zu 85% ungesättigter Natur waren, isoliert werden. Gearbeitet wurde dabei mit einem Druck von 100 at und Temperaturen von 330° (Katalysator 90proz. Phosphorsäure, Reaktionsdauer 8 Stunden). Eine genaue Beschreibung der niederen Polymeren wird nicht gegeben, bloß eine Analyse der nicht kondensierbaren Gase (Propen, Propan, Isobutan und Butan) liegt vor.

Sehr interessant ist der Vergleich der *thermischen* und der im Gegensatz dazu wesentlich rascher verlaufenden *katalytischen* Polymerisationsreaktion in ihren Endprodukten bzw. die Analyse derselben nach *Stoffklassen*, was an Hand der nebenstehenden Tabelle 3 gezeigt werden soll.

Tabelle 3. Vergleich der thermischen und katalytischen Polymerisation von Propen.

Zusammensetzung in Prozenten	thermische	katalytische
	Polymerisation	
Paraffine	8	15
Olefine	26	63
Cycloparaffine	44	10
Cycloolefine	22	6
Aromaten	0	6

Die bei gleichen Temperaturen (330°, 100 at) vorgenommenen Prozesse zeigen deutlich den durch die Katalyse begünstigten Vorgang der Bildung von Olefinen und Aromaten (Dehydrierung der Cycloparaffine). Bei der rein thermischen Polymerisation unterbleibt scheinbar die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe, und es findet eine bemerkenswerte Umwandlung der Olefine in Cycloparaffine statt³.

MONROE und GILLILAND³ haben die Druckpolymerisation von Propen mit verdünnter Phosphorsäure (25–30proz.) vorgenommen. Bei Temperaturen um 250° und einem Druck von 170–400 at entstehen hauptsächlich Hexene und Nonene, somit Di- und Trimere. Ihr Mengenverhältnis und die Ausbeute ist sehr stark von der Säurekonzentration abhängig, eine Erscheinung, die bei der Katalyse durch Säure immer wieder beobachtet werden kann. Als interessantes Nebenprodukt bildet sich im vorliegenden Falle auch Isopropylalkohol. Diese Ergebnisse haben daher die Verfasser veranlaßt, das Reaktionsschema nach IPATIEFF eingehender zu diskutieren.

Im Verlaufe der Arbeit wird u. a. die Struktur eines Dimeren beschrieben. Es handelt sich um das 3-Methylpenten-2, welches sich nach dem vorhin aufgestellten Reaktionsschema (Tabelle 2) nicht primär gebildet haben kann und daher nicht als echtes Dimeres, sondern als Umwandlungsprodukt angesehen werden muß.

WACHEN⁴, der gleichfalls die Druckpolymerisation mit Phosphorsäure als Katalysator am Propen durchgeführt hat, beschreibt als Dimere 2-Methylpenten-2 und das soeben erwähnte Sekundärprodukt 3-Methylpenten-2.

¹ Siehe Anm. 2, S. 365.

² Ind. Engng. Chem. 28, 684 (1936).— Siehe weiter die Äthylenpolymerisation S. 358.

³ Ind. Engng. Chem. 30, 58 (1938). ⁴ Ind. Engng. Chem. 30, 822 (1938).

Leitet man hingegen *Propen* bei 25° durch 90proz. Schwefelsäure, so bildet sich als Hauptprodukt das Dimere, 4-Methylpenten-1, welches sich gleichfalls zwanglos in die vorgesehenen Strukturen eingliedert¹. Bemerkenswert ist der Unterschied in der Wirkung von Phosphor- und Schwefelsäure bezüglich der Bildung der Dimeren.

Propen gibt jedoch mit 96proz. Schwefelsäure bei 0° und 25° keine Polymerisation, bloß Isopropylsulfat entsteht. Auch *Kupfersulfat* und *Mercurisulfat* begünstigen nicht die Polymerisation, wie ORMANDY und CRAVEN² behaupten. Eine Reaktion der *Olefine* unter dem Einfluß der konz. Schwefelsäure bei niederen Temperaturen tritt erst bei solchen ein, die vier oder mehr Kohlenstoffatome besitzen (vgl. Isobuten S. 376). In Gemischen mit anderen Olefinen, und zwar nur mit *Isostruktur*, kann das Propen unter dem Einfluß von Schwefelsäure reagieren, wie im Abschnitt Mischpolymerisation gezeigt wird.

Die Wirkungsweise von Floridin bzw. Al-Silicat läßt sich an Hand der nachstehenden Tabelle 4 erkennen.

Es werden verschiedene Katalysatoren in ihrer Wirkungsweise — gemessen an der Ausbeute — aufgezählt³.

Tabelle 4.

Katalysator	Temperatur ° C	Katalysator g	Zeit Stunden	C ₄ H ₈ g je Stunde	Kontaktzeit Stunden	Ausbeute %
Floridin nach LEBEDEV ⁴	350	150	2—3	8,3	80	6
Floridin mit HCl behandelt	350	150	32	9,7	69	24
Floridin mit HCl und NaOH behandelt	350	120	72	9,3	71	32
Al-Silicat, synth.	350	100	73	10,0	74	29
Al ₂ O ₃ auf Silicagel	340	15	183	21,0	8	20
Al ₂ O ₃ mit 0,3% n-Amylchlorid	340	15	183	20,8	8	31

Durch die Behandlung mit HCl oder mit HCl und NaOH und HCl steigt die Aktivität des Floridins außerordentlich. Synthetisches Al-Silicat wirkt ähnlich wie Floridin, während Eisen- und Magnesiumsilicat sich als *inaktiv* erweisen. Al₂O₃ auf Silicagel niedergeschlagen übertrifft die Wirkung von Floridin erheblich, besonders auf Zusatz von Alkylhalogenid. Inwieweit dabei chemische Umsetzungsprodukte am Katalysator eine Rolle spielen, kann hier nur angedeutet werden (vgl. Reaktionsschema S. 363).

Unter diesen Bedingungen werden neben festen Reaktionsprodukten an der Kontaktfläche flüssige Olefine erhalten, die nach der Reinigung und Destillation als größten Anteil Hexene enthalten, daneben finden sich noch Kohlenwasserstoffe von C₅ bis C₉⁵.

Mit Hilfe von Floridin konnte VAN WINKLE⁵ bei Raumtemperatur unter Druck nach Monaten Dimerisierung des *Propen* erreichen. Dabei wurde festgestellt, daß die katalytische Wirkung des Floridins durch Entfernen des *Wassers* (etwa 12%) erhöht werden kann.

HOOG, SMITTEBERG und VISSER⁶, welche die Druckpolymerisation des *Propen* mit Al-Silicat (160°, 10 at) vornahmen, zeigten, daß die zu 50% entstehenden Dimeren als Hauptmenge 2-Methylpenten-2 und 4-Methylpenten-1 enthalten. WHITMORE und MARSHNER⁷ hingegen beobachteten sowohl die

¹ BROOKS: J. Amer. chem. Soc. 56, 1998 (1934).

² J. Instn. Petrol. Technologists 18, 844 (1927); J. Soc. chem. Ind. 47, 317 T (1928).

³ GAYER: Ind. Engng. Chem. 25, 1122 (1933).

⁴ LEBEDEV, FILONENKO: Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 163 (1925).

⁵ J. Amer. pharmac. Assoc. 17, 544 (1928).

⁶ Second World Petroleum Congress, Proc. 2, 489, Paris 1937.

⁷ Amer. chem. Soc. Meeting, Petrol. Division, Abstr. [New York] 1935, 6

Bildung von 2-Methylpenten-2 als auch Tetramethyläthylen (2,3-Dimethylbuten-2). Alle die genannten Dimeren lassen sich in das in Tabelle 2 festgelegte Strukturschema einreihen. Die in früher aufgezählten Arbeiten aufscheinenden Dimeren fügen sich alle bis auf das als Sekundärprodukt zu denkende 3-Methylpenten-2 diesem Schema ein. Man muß aber auch hier wieder etwaige *Isomerisierungen* in Betracht ziehen¹, um eine endgültige Aussage über den wirklich ablaufenden Dimerisierungsvorgang, der sich spezifisch auf einen bestimmten Katalysator bezieht, machen zu können.

Unter den Metallhalogeniden als Katalysatoren für die *Propenpolymerisation* sind u. a. das BF_3 und BeCl_2 zu erwähnen.

Läßt man auf *Propylalkohol* reines Borfluorid einwirken, so kann man eine Isopolymerisation zu Di-, Tri- und Tetrameren beobachten². Das gebildete Tetramere, welches in 20proz. Ausbeute entsteht, zeigt einen Kp. 94—105°/30 mm; eine Strukturangabe wird jedoch nicht gemacht. In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß wahrscheinlich durch Umsetzung des Alkohols mit BF_3 Borfluorid-Dihydrat gebildet wird, daneben entsteht Propen. Es ist nun zu entscheiden, ob das während der Reaktion gebildete Borfluorid-Dialkoholat des sekundären Alkohols bei höherer Temperatur unter Bildung von Polymeren zerfällt.

Die *Druckpolymerisation* mittels Borfluoridkomplexverbindungen (Borfluorid-Dihydrat, Borfluorid-Diessigsäure) ist am Propen praktisch versucht worden. Der Verlauf der Reaktion gleicht der mit Phosphorsäure, nur zeigen die erhaltenen olefinischen Polymeren einen etwas *höheren* Siedepunkt.

Mit Zinkchlorid auf Bimsstein werden bei 260—270° und 227 at in 75 Minuten (Katalysatormenge 10%) bis über 80% Polymere erhalten, die flüssigen Charakter haben und in der Mehrzahl aus Kohlenwasserstoffen mit 5—14 Kohlenstoffatomen bestehen. Die niederen Glieder besitzen Paraffinnatur, die höheren sind Olefine. Scheinbar liegen auch Cycloolefine vor, während Aromaten fehlen. Daß ein *Übergang* zwischen einer Iso- und Verbundpolymerisation besteht, ergibt sich aus dem überwiegenden Anteil von Olefinen mit 6, 9 und 12 C-Atomen³.

Aus 100 g flüssigem *Propen* mit 10 g Berylliumchlorid werden im Autoklaven bei 155—165° in 28 Stunden Kohlenwasserstoffe ungesättigter Natur erhalten. Neben Isobuten und n-Buten (3 g), Pentenen und Hexenen, auch Pentane und n-Hexan (6,8 g) werden benzinartige Kohlenwasserstoffe (C_8) (9,2 g) und Leicht-, Mittel- und Schmieröle erhalten. Der Siedebereich erstreckt sich einschließlich der Leichtöle von —6° bis 175°/13 mm, während die Mittel- und Schmieröle bei der Fraktionierung im Rückstand verbleiben⁴. Die Gesamtausbeute bei dieser *Verbundpolymerisation* beträgt etwa 50%.

Nach INGOLD und WASSERMANN⁵ wirkt ein Katalysator aus CuS und CuSO_4 bei 150° nur schwach anregend auf die *Propenpolymerisation*.

Eisen soll bei Anwendung von höheren Drucken (50 at) und höheren Temperaturen (480—600°) eine starke katalytische Wirkung ausüben⁶.

Auch das Propen zeigt so wie das Äthylen bei Aromaten in Gegenwart von Säuren, Metallhalogeniden und Phosphorpentoxyd eine *alkylierende* Reaktion⁷.

¹ Vgl. z. B. Ind. Engng. Chem. 26, 94 (1934) Fußnote (NASH), wo über die Umwandlung von 3,3-Dimethylbuten-1 in 2,3-Dimethylbuten-1 und -buten-2 unter dem Einfluß von Säure berichtet wird.

² WHITMORE, LAUCIUS: J. Amer. chem. Soc. 61, 973 (1939).

³ BRANDEN, GRUSE, LOWRY: Ind. Engng. Chem. 28, 554 (1936).

⁴ BREDERECK, LEHMANN, SCHÖNFELD, FRITZSCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1414 (1939). — Siehe auch Chem. Zbl. 1936 II, 3945; 1938 I, 2297.

⁵ Trans. Faraday Soc. 35, 1024 (1939).

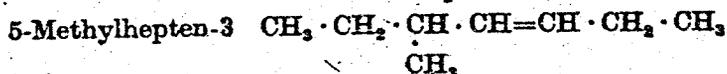
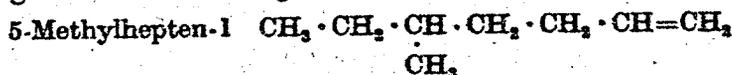
⁶ MÜTZENHÄNDLKE: Chem. Zbl. 1938 II, 1206.

⁷ MALISHEV: J. Amer. chem. Soc. 57, 883 (1935). — Vgl. auch S. 384ff.

Buten-1, n-Buten. Durch Einwirkung von reiner Phosphorsäure bei 130° läßt sich dieses Olefin einer Isopolymerisation unterwerfen. In den gereinigten Endprodukten können Di-, Tri- und Tetramere nachgewiesen werden, jedoch sind keine genauen Angaben über die Struktur der einzelnen Polymeren, mit Ausnahme der Dimeren, vorhanden¹. Sie finden sich in den Fraktionen 102—110° und 110—112°.

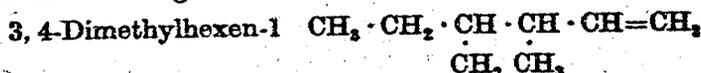
Der Reaktionsmechanismus soll der gleiche wie beim Propen (S. 365) sein.

Wird unter *Druck* mit Phosphorsäure als Katalysator gearbeitet, so können schließlich folgende Octene nachgewiesen werden:

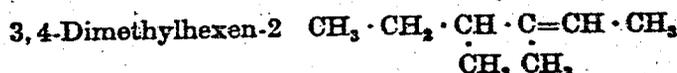


5-Methylhepten-2 wird gleichfalls als gebildetes Dimeres erwähnt, kann aber nur als Sekundärprodukt aufgefaßt werden (Isomerisierung!) (siehe Tabelle 2).

Weiter wird die Bildung von



und

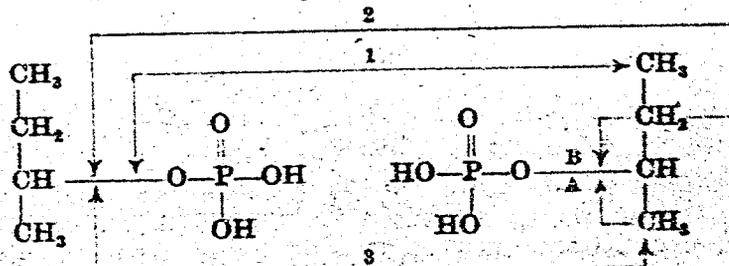


erwähnt, wobei letzteres Produkt deutlich eine eingetretene Isomerisierung — gekennzeichnet an der Struktur — entweder im Ausgangsprodukt (Buten-1 zu Buten-2) oder im entstandenen Dimeren (3,4-Dimethylhexen-1 zu 3,4-Dimethylhexen-2) anzeigt. Eine weitere Möglichkeit wäre durch ein im Ausgangsprodukt vorhandenes Gemisch von Buten-1 und Buten-2 gegeben.

Die beiden Dimethylhexene werden auch als die Dimeren des Buten-2 (S. 372) beschrieben, wobei wieder das 3,4-Dimethylhexen-1 als Isomeres angesehen werden muß^{2, 3}.

Aus diesen Angaben geht deutlich hervor, daß eine *Verlagerung* der Doppelbindung im Verlaufe der Reaktion eintritt, die durch katalytische Einflüsse begünstigt wird.

Strukturelle Möglichkeiten der katalytisch durch Phosphorsäure bedingten Dimerisierung².



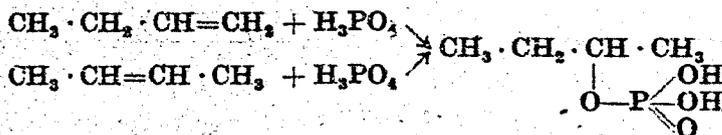
1A führt zu 5-Methylhepten-1 3B führt zu 5-Methylhepten-2 2A führt zu 3,4-Dimethylhexen-1
1B „ „ 5-Methylhepten-2 3A führt zu 5-Methylhepten-3 2B „ „ 3,4-Dimethylhexen-2

¹ IPATIEFF u. a. *Ind. Engng. Chem.* 27, 1069 (1935). — Über die Verbundpolymerisation mittels AlCl_3 von Buten-1 siehe EGLOFF und Mitarbeiter: *Chem. Reviews* 20, 361 (1937); *Chem. Zbl.* 1938 I, 296 sowie SULLIVAN u. a.: *Ind. Engng. Chem.* 23, 604 (1931). — E. P. 165452; Amer. P. 1395620.

² EGLOFF, MORRELL: *Atti X Congr. int. Chim., Roma* 5, 913 (1938).

³ Vgl. MATIGNON, MOUREU, DODÉ: *Bull. Soc. chim. France* (5) 2, 1169 (1935); *Chem. Zbl.* 1935 II, 1169, 1173. — IPATIEFF, PINES, SCHAAD: *J. Amer. chem. Soc.* 56, 2696 (1934). — Siehe auch LEBEDIEW, SLOBODIN: *Chem. Zbl.* 1934 II, 3741. — FAWORSKAJA: *Ebenda* 1940 I, 1330; II, 1567. — FROST u. a.: *Ebenda* 1937 II, 1346.

Nach den Angaben von EGLOFF und MORRELL müssen — vorausgesetzt, daß die Reaktion im Sinne IPATIEFFS über die Phosphorsäureester als Zwischenprodukt verläuft — aus Buten-2 und Buten-1¹ identische Dimere entstehen, da beide Olefine den gleichen sekundären Butylphosphorsäureester als Zwischenprodukt geben:



Aus dem Erwähnten sowie aus den Tatsachen, daß in der zugänglichen Literatur keine oder nur ungenaue Angaben über die physikalischen Eigenschaften der bei der katalytischen Polymerisation gebildeten Dimeren aufscheinen, geht hervor, daß man in allen Fällen ein in den Arbeiten enthaltenes „endgültiges“ Ergebnis stets mit Vorbehalt annehmen muß.

Wichtig ist noch die Feststellung, daß Buten-1 bei 330° unter Druck in Wasserstoffatmosphäre bis zu 50% in Isobutan verwandelt werden kann (siehe S. 363).

Läßt man *Buten-1* bei 650—670° über Kieselgel streichen, so findet eine *Verbundpolymerisation* statt, bei der auch Aromaten in größerer Menge (21%) entstehen². Da bei der rein thermischen Polymerisation keine Aromaten gebildet werden, so kann man im vorliegenden Falle von einem katalytischen Einfluß des Kieselgels sprechen.

Isopropyläthyl-, 3-Methylbuten-1. Bei 400° kann man in Anwesenheit von Aluminiumoxyd beträchtliche Mengen polymerer Produkte erhalten³, während in *Benzol* bei 85—200° mit AlCl_3 als Katalysator die Polymeren zum Großteil cyclischen Charakter besitzen. Über eine mögliche *Alkylierungsreaktion*, hervorgerufen durch die Anwesenheit von AlCl_3 (FRIEDEL-CRAFTS), wird nichts erwähnt, sie scheint jedoch vorzuliegen³.

Läßt man *Isopropyläthyl-* unter Rühren und guter Kühlung in das dreifache Volumen konz. Schwefelsäure einfließen, so gelingt es aus dem erhältlichen Polymerisat folgende Produkte zu isolieren⁴:

Hydrodimeres: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ vom Kp. 150—151°, die Struktur soll die eines Trimethylisohexylmethans sein: $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ⁵.

Hydrotrimeres: $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ (mit 1,3% eines Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$) vom Kp. 240—245°/733 mm.

Hydrotetrameres: $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ (mit 35,5% eines Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$, der wahrscheinlich das echte Tetramere darstellt) vom Kp. 130—135°/2 mm.

Während mit konz. Schwefelsäure eine Verbundpolymerisation erreicht wird, führt verd. Schwefelsäure nur zu Dimeren und wenig höheren Polymeren⁴.

Für den Reaktionsmechanismus bei der Verbundpolymerisation von z. B. Butenen mit konz. Schwefelsäure wird folgendes Schema angenommen:

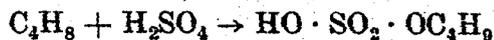
¹ *Buten-1* setzt sich mit H_3PO_3 schwerer um als *Buten-2*.

² MAILHE, RENAUDIE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 192, 429 (1931).

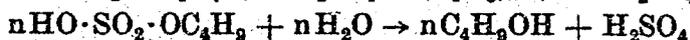
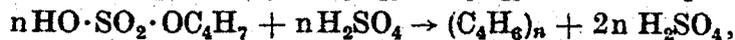
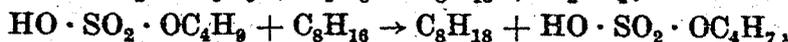
³ WATERMAN, LEENDERTSE, KLAZINGA: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54, 79 (1935). — WATERMAN, LEENDERTSE, TULLENERS: Ebenda 52, 515 (1933); 53, 715 (1934). — WATERMAN, LEENDERTSE: Trans. Faraday Soc. 32, 251 (1936).

⁴ NAMETKIN, ABAKUMOWSKAJA: Chem. J., Ser. A., J. allg. Chem. (russ.) 6, (68), 1186 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 819. — Siehe auch Ber. deutsch. chem. Ges. 66, 358 (1933).

⁵ KISHNER: Chem. Zbl. 1923 III, 669. Eine derartige Struktur müßte bei der Bildung des Dimeren eine gleichzeitige Alkylwanderung einschließen. (*autodestruktive Alkylierung* S. 386).



(Esterbildung wie bei der Phosphorsäure, siehe dort)



(die letzte Reaktionsstufe verläuft nur bei Einwirkung von verdünnter Säure).

Schwefelsäure *mittlerer* Konzentration wirkt *schwach* polymerisierend und führt zur Bildung echter Polymerer niederen Molekulargewichts¹.

Floridin übt auf den Polymerisationsvorgang des Isopropyläthylens *keinen* katalytischen Einfluß aus², denn nach LEBEDEV werden durch Floridin nur asymmetrisch di- und trisubstituierte Äthylene polymerisiert, während monosubstituierte und symmetrisch di- und tetrasubstituierte unverändert bleiben. Bisher hat sich diese Gesetzmäßigkeit in keiner Weise umstoßen lassen, wie die einzelnen Beispiele zeigen, wenn man von den niederen Gliedern absieht.

Am *Penten-1* wirkt verd. Schwefelsäure nur schwach polymerisierend¹, der genaue Polymerisationsvorgang wurde bisher nicht näher untersucht³.

Die Wirkung von Berylliumchlorid wurde so wie beim Propen auch am *Isohexen-1* untersucht⁴.

102 g (1 Mol) Isohexen-1 werden mit 9,5 g (0,1 Mol) BeCl₂ 4 Stunden lang auf 200° im Autoklaven erhitzt, wobei der Druck bis auf 20 Atm. ansteigt. Man erhält in 80proz. Ausbeute Polymere, die auf Grund ihres Charakters eine eingetretene Verbundpolymerisation anzeigen.

In den Fraktionen 57—74° finden sich hauptsächlich Paraffinkohlenwasserstoffe, vor allem Isohexan und n-Hexan. Die Hauptfraktion von 74—188° ist eine typische Benzinfraktion, die bis zu 54% der Gesamtausbeute an Polymeren betragen kann. Sie enthält in der Mehrzahl Kohlenwasserstoffe mit 8 und 12 C-Atomen, und ihre Menge nimmt mit der Katalysatorkonzentration proportional ab.

Neben BeCl₂ wurde auch die katalytische Wirksamkeit von Berylliumfluorid und Berylliumoxyfluorid untersucht⁴. Nur Berylliumoxyd zeigt eine mäßige Aktivität. Mit 1—2% dieses Katalysators gelingt es 25% Polymere zu erhalten, die im wesentlichen aus Di- und Trimeren bestehen.

n-Hepten wird bei der Einwirkung von P₂O₅ bzw. Phosphorsäure dimerisiert⁵. In Benzollösung tritt mit P₂O₅ *keine* Alkylierung ein. Die Ansicht von MALISHEW⁶, wonach die Polymerisation der Olefine mit P₂O₅ über eine ähnliche Komplexverbindung bzw. über einen Ester nach IPATIEFF verlaufen soll, wird auf Grund von Modellversuchen am *n-Hepten-1* bestritten. Desgleichen wird die Existenz einer angeblich katalytisch wirksamen *Benzolmetadiphosphorsäure* (Alkylierung) verneint⁵.

Nach NEMZOW, NISOWKINA und SSOSSKINA⁷ läßt sich *Octen-1* mittels P₂O₅ leicht polymerisieren; es entstehen bis zu 50% Dimere und bis zu 10% höhermolekulare Produkte.

¹ NORRIS, JOUBERT: J. Amer. chem. Soc. 49, 873 (1927). — Auch IPATIEFF, PINES: J. org. Chemistry 1, 464 (1936).

² Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 163 (1925); vgl. S. 331.

³ Die Dimerisierung der Pentene durch Schwefelsäure soll auch hier über die Amylalkohole bzw. deren Schwefelsäureester verlaufen.

⁴ BREDERECK, LEHMANN, SCHÖNFELD, FRITZSCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 141 (1939).

⁵ JOSTES, CRONJÉ: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2335 (1938).

⁶ Öl-Kohle Erdöl Teer 14, 479 (1938). ⁷ Chem. Zbl. 1939 II, 3551

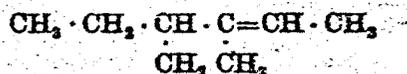
Mit der Wirkung von Schwefelsäure auf *Caprylen* (Octen-1, Octen-2?) haben sich BROOKS und HUMPHREY¹ beschäftigt. Sie wollen eine dimerisierende Wirkung festgestellt haben. Mit der Verbundpolymerisation eines *Caprylen*, das aus n-Octylalkohol gewonnen worden war, unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure haben sich NAMETKIN und ABAKUMOWSKAJA² in der Literatur eingeführt. Läßt man das genannte *Caprylen* unter Kühlung auf konz. Schwefelsäure 5—6 Stunden einwirken, so findet sich in dem erhaltenen Polymerisat ein Hydrodimeres C₁₆H₃₄ vom K. 130—140°/15 mm, ein Dimeres C₁₆H₃₂, und ein Gemisch, bestehend aus dem Hydrotrimeren C₂₄H₅₀ und dem echten Trimeren. Die beiden letzten fallen in 70proz. Ausbeute an.

Mit der Wirkung von Aluminiumchlorid beschäftigten sich gleichfalls die letztgenannten Autoren und erhielten ein ziemlich ähnliches Bild wie bei der Verwendung von konz. Schwefelsäure. Die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen konnte nicht beobachtet werden³. Unter anderen Versuchsbedingungen können aus *Octenen* mittels AlCl₃ in Naphthalösung schmierölähnliche Produkte erhalten werden⁴.

Isoccten-1 (CH₃)₂CH · CH₂ · CH₂ · CH₂ · CH=CH₂ liefert mit Schwefelsäure ein Dimeres C₁₆H₃₂ vom Kp. 112—114°/16 mm neben geringen Mengen höhermolekularer Produkte. Auch die Bildung des entsprechenden Alkohols läßt sich feststellen⁵.

c) Symmetrisch disubstituiertes Äthylen.

Buten-2. Läßt man auf Butanol-2 75proz. Schwefelsäure bei 80° und unter Druck einwirken, so findet eine Dimerisierung statt⁶. 90proz. Schwefelsäure bewirkt nebenher die Bildung höhermolekularer Produkte, was nach den bisherigen Erfahrungen über den Zusammenhang zwischen Säurekonzentration und Ausmaß der Polymerisation zu erwarten ist. Die Struktur des Dimeren wurde als 3,4-Dimethylhexen-2



ermittelt⁶. Nach dem WHITMOREschen Schema der Olefindimerisierung⁷ wäre noch die Bildung einer geringen Menge 3,4-Dimethylhexen-1 zu erwarten gewesen, was jedoch nicht gefunden wurde. Über eine mögliche Isomerisierung wird nichts erwähnt, wohl aber muß auf die Feststellung IPATIEFFS⁸ hingewiesen werden, wonach das aus Butanol-2 hergestellte Buten aus wechselnden Mengen Buten-1 und Buten-2 besteht (siehe S. 369).

Ähnliche Wirkung wie Schwefelsäure hat auch Floridin⁹. Die bei Raumtemperatur durchgeführte Polymerisationsreaktion führt in überwiegendem Maße zur Bildung des 3,4-Dimethylhexen-2 vom Kp. 115—116° und des Trimeren vom Kp. 78—79°/18 mm.

¹ J. Amer. chem. Soc. 40, 838 (1918). — Vgl. auch ROSSOLIMO: Ber. dtsh. chem. Ges. 27 A, 626 (1894).

² Chem. J., Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 6 (68), 1166 (1936).

³ NAMETKIN, RUDENKO: Chem. J., Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 7 (69), 763 (1937).

⁴ SULLIVAN, VOORHEES, NEELEY, SHANKLAND: Ind. Engng. Chem. 28, 604 (1931).

⁵ BROOKS, HUMPHREY: J. Amer. chem. Soc. 40, 839 (1918).

⁶ DRAKE, VETTON: J. Amer. chem. Soc. 57, 2623 (1935). — Vgl. auch DRAKE, KLINE, ROSE: Ebenda 56, 2076 (1934). — F.P. 737 743; Amer. P. 1894 661. — Über die Wirksamkeit von Benzolsulfonsäure als Katalysator siehe KOSTSOVA: Acta Univ. Voroegiensis 9, 125 (1937).

⁷ Ind. Engng. Chem. 26, 94 (1934).

⁸ IPATIEFF, CONSON: Ind. Engng. Chem. 27, 1069 (1935).

⁹ LEBEDIEW, ORLOW: Chem. J., Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 5, (67), 1589 (1935); Chem. Zbl. 1936 II, 2331; 1934 II, 3741.

Von weiteren Katalysatoren wurden noch das Gemisch $\text{CuS}-\text{CuSO}_4^1$ und Aluminiumchlorid² untersucht. Von Interesse ist schließlich der Versuch, Buten-2 mittels Radon zur Polymerisation anzuregen³.

Das neben dem Trimethyläthylen am leichtesten zur Polymerisation anzuregende Olefin ist das *n*-Penten-2 oder *Methyläthyläthylen*.

Über die Wirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration liegen nur Untersuchungen qualitativer Natur vor⁴.

Genaueres Studium wurde der Einwirkung von AlCl_3 zugewendet⁵. Bei Temperaturen von 0° kann man eine Polymerisation unter Ausbildung von tri-, tetra- und pentameren Formen bemerken, da das durchschnittliche Molekulargewicht zu 350 bestimmt werden konnte. In den einzelnen Fraktionen wurde auf refraktometrischem Wege die Ringbildung ermittelt und dabei gefunden, daß je Molekül mindestens ein Ringsystem gebildet worden ist⁵. Genaue Angaben über den Bau der einzelnen Polymeren liegen aber nicht vor.

Mit der katalytischen Wirkung von Metallen haben sich HURD und EILERS⁶ beschäftigt. Ihre Ergebnisse sind jedoch nur qualitativer Natur und nicht auswertbar.

d) Asymmetrisch disubstituiertes Äthylen.

Der erste Kohlenwasserstoff dieser Gruppe, das *Isobuten*, wurde in seinem Verhalten gegenüber Schwefelsäure und Borfluorid schon von BUTLEROW⁷ eingehend untersucht. Die Entstehung niedermolekularer Polymerer zeigte, daß eine Isopolymerisation vor sich zu gehen scheint, die durch wenig ausgeprägte Nebenreaktionen gestört wird.

Grundlegend wurden erst die Versuche von WHITMORE und Mitarbeitern, die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf aus tertiärem Butanol hergestellten *Isobuten* sowohl das 2,4,4-Trimethylpenten-1 (Kp. 101°) als auch das 2,4,4-Trimethylpenten-2 (Kp. 104,5°) als Dimere gefunden haben⁸. Auf Grund der Struktur dieser Dimeren wurde für den Polymerisationsmechanismus die Protonenkatalyse als Grundlage angenommen und ein Schema für die durch Säure katalysierten Polymerisationsreaktionen von Olefinen und die entstehenden dimeren Produkte aufgestellt. Dieses WHITMORESche Reaktionsschema⁹ ist eingangs in einem gesonderten Kapitel näher behandelt (S. 353).

Einen wesentlichen Einfluß übt — wie schon bei den vorher besprochenen Olefinen erwähnt wurde — die *Säurekonzentration* aus. IPATIEFF und PINES¹⁰

¹ INGOLD, WASSERMANN: Trans. Faraday Soc. 35, 1024 (1939).

² E. P. 185452; Amer. P. 1395620. — SULLIVAN u. a.: Ind. Engng. Chem. 23, 604 (1931).

³ HEISIG: J. Amer. chem. Soc. 53, 3245 (1931).

⁴ NORRIS, JOUBERT: J. Amer. chem. Soc. 49, 873 (1927).

⁵ Siehe die Zusammenstellung von WATERMAN, LEKENDERTSE: Trans. Faraday Soc. 32, 251 (1936), sowie Anm. 2.

⁶ Ind. Engng. Chem. 26, 776 (1934).

⁷ Liebigs Ann. Chem. 189, 45 (1876); Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 196, 561 (1873).

⁸ WHITMORE, CHURCH: J. Amer. chem. Soc. 54, 3710 (1932). — WHITMORE, WRENN: Ebenda 53, 3136 (1931). — TONGBERG, PICKENS, FRENSKE, WHITMORE: Ebenda 54, 3706 (1932). — Auch MACCUBBIN, ADKINS: Ebenda 52, 2547 (1930). — Nach PRILESHAJEW (Chem. Zbl. 1907 II, 2023) besteht das BUTLEROWSche Diisobuten aus einem Gemisch gleicher Teile 2,4,4-Trimethylpenten-1 und 2,4,4-Trimethylpenten-2 (Kp. 102,5°/756 mm), während nach KONDAZOW [J. prakt. Chem. 54, 442 (1896)] das Penten-2 im Gemisch (Kp. 101—101,7°!) überwiegen soll.

⁹ Ind. Engng. Chem. 26, 94 (1934). — Vgl. auch SPARKS, ROSEN, FROLICH: Trans. Faraday Soc. 35, 1040 (1939).

¹⁰ J. org. Chemistry 1, 464 (1936). — IPATIEFF: Atti X Congr. int. Chim., Roma 3, 745 (1938). — Amer. P. 1894661; F. P. 803288. — Vgl. auch McALLISTER: Oil and Gas J. 86, 139 (1937).

haben sich eingehend damit beschäftigt und unter anderem gefunden, daß ab einer gewissen Konzentration die überwiegende Isopolymerisation in eine Verbundpolymerisation übergeht. Auch der Temperatureinfluß wurde in den Kreis der Betrachtungen gezogen. Die nachstehend angeführte Tabelle soll an Hand einiger Beispiele die Tatsachen vor Augen führen:

Tabelle 5.

Temperatur °C	Konzentration der Schwefelsäure	Menge Isobuten	Di-	Tri-	Tetra-
			isobuten		
0	87proz.	viel	wenig	viel	—
0	87proz.	wenig	viel	wenig	—
0	77proz.	viel		gleichmäßig	
0	67proz.	viel	0	0	0
35	77proz.			gleichmäßig	
35	67proz.		gleichmäßig		wenig

Bei erhöhter Temperatur wirkt verd. Schwefelsäure stark *depolymerisierend*, ähnlich wie Floridin (siehe später), es hat somit den Anschein, als ob die durch Säure hervorgerufene Polymerisation eine Gleichgewichtsreaktion ist. Durch genaue Messungen, die von IPATIEFF und PINES¹ übrigens in ihrer Arbeit auch vorgenommen wurden, wäre es ohne weiteres möglich, diese Gleichgewichte gesetzmäßig zu erfassen.

Mittels Phosphorpentoxyd kann man das *Isobuten* bei 110° in di-, tri- und tetramere Produkte überführen². Durch Niederschlagen des Katalysators auf Bimsstein wird seine Wirksamkeit merkbar erhöht.

Eine *Hydropolymerisation* des *Isobuten* haben IPATIEFF und KOMARESWKI³ durchgeführt.

Isobuten wird im Stahlautoklaven mit einem Katalysator, bestehend aus 1,5 Teilen eines Phosphorsäurepräparates⁴, 1 Teil Ferrum reductum und 0,5 Teilen Nickeloxyd bei 80 Atm. in Wasserstoffatmosphäre 6—12 Stunden auf 250—300° erhitzt. Nach Aufarbeitung der Polymeren können Paraffine isoliert werden.

Bis zu 45% des flüssigen Anteils der Polymeren bestehen aus Octanen, d. h. die durch den katalytischen Einfluß der Phosphorsäure entstehenden ungesättigten Dimeren werden wahrscheinlich auf dem Wege einer katalytischen Hydrierung einer weiteren Reaktion (Verbundpolymerisation) entzogen (siehe später). Ob die Metall- bzw. Metalloxydzusätze auch eine Isomerisierung („*auto-destruktive Alkylierung*“) hervorrufen und damit die Entstehung von Isostrukturen begünstigen, ist nicht zu entscheiden, könnte aber möglich sein.

Aus diesem Beispiel erkennt man auch die technisch mögliche Gewinnung größerer Mengen von Octanbenzinen mit höheren Octanzahlen.

Nunmehr sollen auch die durch *Metallhalogenide* beeinflussten Polymerisationen des *Isobuten* besprochen werden.

Schon KONDAKOW⁵ erhielt bei der Einwirkung von Buten auf Zinkchlorid neben flüssigen polymeren Produkten eine Olefin-Zinkchlorid-Doppelverbindung mit etwas tert. Butylchlorid.

In Weiterführung der Versuche BUTLEROWS (siehe vorher) haben THOMAS u. a.⁶ die katalytische Polymerisation von *Isobuten* mittels BF₃ bei niederen

¹ Siehe Ann. 10, S. 373.

² DESPARNET: Bull. Soc. chim. France (5) 3, 2047 (1936).

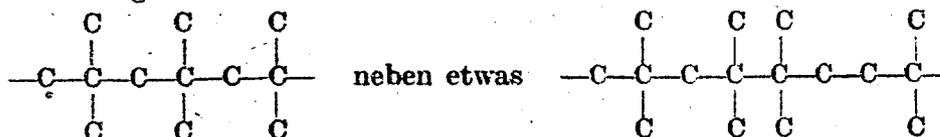
³ Ind. Engng. Chem. 29, 958 (1937). — Über die selektive Polymerisation mit Phosphorsäure siehe SCHULTZE, MÜLLER: Rév. petrolifière 1937, 1191.

⁴ Siehe Amer. P. 1993 512; Chem. Zbl. 1935 II, 3338.

⁵ J. prakt. Chem. 54, 442 (1896).

⁶ THOMAS, SPARKS, FRÖLICH, OTTO, MUELLEB-CUNRADI: J. Amer. chem. Soc. 62, 276 (1940); vgl. auch Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 32, 299 (1940).

Temperaturen eingehend untersucht und dabei erwartungsgemäß festgestellt, daß die Molekülgröße der gebildeten Polymeren mit sinkender Reaktionstemperatur wächst. Besonderes Augenmerk wurde den störenden Zusätzen zugewendet. Zum Beispiel reagiert beigemengtes *n*-Buten unter Erniedrigung des Molekulargewichtes des Reaktionsproduktes, ebenso *Diisobuten* und *Triisobuten*. Von weiteren „Reaktionsgiften“ wären zu nennen: *Schwefelverbindungen* und *Halogenwasserstoffe*, wobei letztere vielleicht dadurch wirken, daß sie die *Dimerisierung* begünstigen. Die Wirksamkeit des BF_3 und auch TiCl_4 oder AlCl_3 ist am wirksamsten bei großen Verdünnungen, die es erlauben, Ausbeuten bis zu 90% zu erzielen. Auch die mögliche Struktur der Polymeren wurde untersucht und nach Abbauversuchen festgestellt, daß folgende Kohlenstoffgerüste in Frage kommen:



Aluminiumchlorid wirkt sehr heftig auf Isobuten, besonders bei Temperaturen von -80° . Es bilden sich zähe, klebrige Massen (Gemische von Doppelverbindungen) von wechselnder Zusammensetzung. Ob eine Verbundpolymerisation eintritt, kann nicht endgültig beantwortet werden, Angaben über das Vorhandensein cyclischer Kohlenwasserstoffe liegen vor¹.

Technisch wird die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids zur Herstellung von *schmierölähnlichen* Produkten aus Isobuten verwendet².

Berylliumchlorid zeigt keine nennenswerte Tendenz, die Entstehung cyclischer Kohlenwasserstoffe zu begünstigen. Durch mehrstündiges Erhitzen im Autoklaven mit 10% des Gewichtes an Katalysator wird in fast 50proz. Ausbeute ein Gemisch isomerer Octene neben wenig Octanen gewonnen (Siedebereich $75-190^\circ$). In den niedersiedenden Anteilen können Isopentan, Isohexan und Isohexen nachgewiesen werden. Bis zu 60% dieses Anteiles ist ungesättigter Natur und zeigt, daß eine weitgehende Isopolymerisation stattgefunden haben muß, die nur wenig von destruktiven Umsetzungen (*Alkylierung*, *Wasserstoffdisproportionierung*) gestört ist³. Ob die *Gefäßwandung* einen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausübt, ist in Betracht zu ziehen, da in Glasgefäßen die Polymerisation mit dem gleichen Katalysator und unter ähnlichen Bedingungen vollkommen anders abläuft.

Die Einwirkung von Metallhalogeniden, besonders von BF_3 , führt bei reinem Isobuten unter besonderer Berücksichtigung sämtlicher Bedingungen und bei Verwendung tiefer Temperaturen — wie schon vorhin erwähnt — zur Bildung von öligen bis festen wasserklaren Produkten, die technisch wertvolle Schmieröle, Kunststoffe oder Zusätze zu verschiedenen Kautschukarten darstellen⁴.

Ein sehr schönes Beispiel zur *Lenkung* des Polymerisationsverlaufes von *Isobuten* ist die Arbeit von LEBDEW und KOBLIANSKY⁵.

¹ WATERMAN u. a.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 609, 1151 (1934); 54, 79, 245 (1935); 56, 59 (1937). — HUNTER, YOHE: J. Amer. chem. Soc. 55, 1250 (1933).

² SULLIVAN u. a.: Ind. Engng. Chem. 23, 604 (1931). — SZAYMA: Przemysl chem. 12, 637 (1928). — E. P. 372321, 421118. — Vgl. auch KOCH: Brennstoff-Chem. 18, 121 (1937).

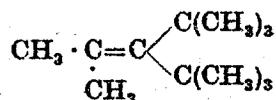
³ BREDERECK, LEHMANN, SCHÖNFELD, FRITZSCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1414 (1939).

⁴ J. Amer. chem. Soc. 62, 276 (1940). — Amer. P. 2049062, 2084501, 2109772, 2203873; E. P. 401297; 432196.

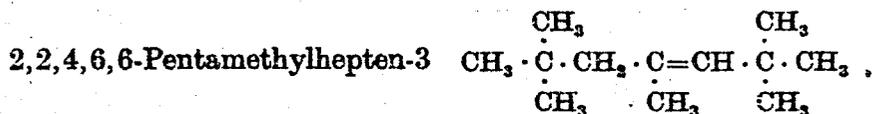
⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 103 (1930). — Vgl. auch BIRCH, PIN, TAIT: J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55, 335 T (1936).

Durch Einleiten von *Isobuten* in Schwefelsäure (1:5) erhält man ein Polymerisat, welches zu 1% aus Diisobuten, 90% Triisobuten und 9% höhermolekularen Produkten besteht.

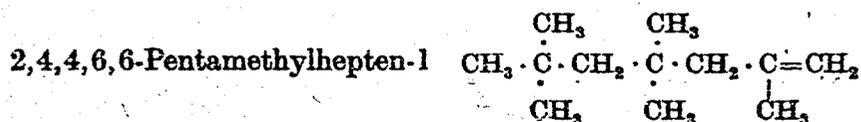
Das Trimere kann in zwei isomere Formen getrennt werden, deren Mengenverhältnis 9:1 beträgt (Kp. 56° bzw. 75—77°/10 mm). Das erste Trimere soll die Struktur eines 1,1'-Diisobutyl-2-methylpropen-1 besitzen:



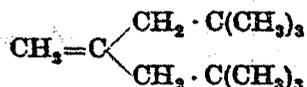
während nach WHITMORE (siehe S. 352) folgende trimere Formen zu erwarten wären:



und



sowie 2,4,4,6,6-Pentamethylhepten-1 und unsymmetrisches Dineopentyläthylen:



Aus diesen Angaben ersieht man, wie unklar noch die Verhältnisse sind, da in keinem Falle genaue Unterlagen durch Abbauprobieren oder Vergleichsmöglichkeiten mit synthetisch hergestellten Produkten vorhanden sind.

Die Wirkung von konz. Schwefelsäure haben NAMETKIN und ABAKUMOW-SKAJA¹ untersucht.

Durch Eingießen des verflüssigten Kohlenwasserstoffes in das dreifache Volumen der konzentrierten Säure unter Rühren wird eine *Verbundpolymerisation* herbeigeführt. Aus dem Polymerisat können nach verschiedenen Reinigungsprozessen und Fraktionierungen folgende Produkte isoliert werden:

Hydrodimeres C_8H_{18} , Kp. 106,4—108,6°/770 mm, Hydrotrimeres $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, Kp. 177—179°/748 mm, Hydrotetrameres $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (mit 15% des Tetrameren vermischt), Kp. 242—246°/746 mm, Hydropentameres $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ (mit 35% eines Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$ vermischt), Kp. 150—153°/10 mm und ein Hydrohexameres mit einem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{24}\text{H}_{46}$ zu gleichen Teilen, Kp. 153 bis 154,2°/2 mm.

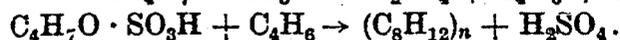
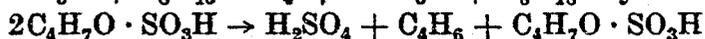
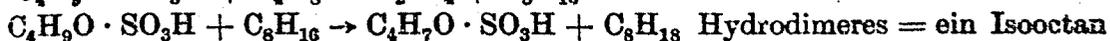
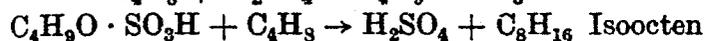
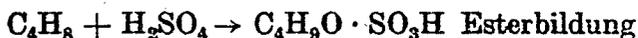
Man erkennt an den Endprodukten, daß während der Reaktion eine „*innermolekulare Hydrierung*“ stattfindet, die aber nur bei Olefinen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen stattfindet (Propen gibt mit konz. Schwefelsäure bei 0° und 25° nur Isopropylsulfat!²).

Der Reaktionsmechanismus kann folgendermaßen formuliert werden:

¹ Chem. J., Ser. A., J. allg. Chem. (russ.) 6 (88), 1166 (1936); Chem. Zbl. 1937 II, 31.

² Die Beobachtung von ORMANDY, CRAVEN: J. Instn. Petrol. Technologists 13, 844 (1927); J. Soc. chem. Ind. 47, 317 T (1928), wonach die gleichzeitige Anwesenheit von Kupfer- und Merkurisulfat in der konz. Schwefelsäure die Propenpolymerisation begünstigen soll, ist unrichtig.

Isobuten:



Die in der letzten Reaktionsstufe entstehenden Cyclodiene C_nH_{2n-4} finden sich als harz- und asphaltartige Produkte im Rückstand und können aus dem Katalysator durch Wasserzusatz abgetrennt werden.

Eine solche stattfindende *Hydrierung* als innermolekulare Reaktion findet auf diese Weise ihre Erklärung. Es ist selbstverständlich, daß daneben auch andere Reaktionen (Isomerisierungen, Alkylierungen usw.) ablaufen¹.

Die öfters schon beobachtete Wirkung von Floridin ist der von verd. Schwefelsäure gleichzusetzen, nur ist diese Katalyse, da sie in *heterogener* Phase verläuft, sehr leicht zu lenken².

50 g trockenes *Isobuten* werden in eine Vorlage, welche 60 g Floridin enthält und auf -80° gekühlt ist, destilliert, unter Kohlendioxyd 3 Tage bei -80° und hierauf 1 Tag bei 5° stehen gelassen. Der größte Teil des Olefins ist polymerisiert und kann durch mehrmalige Extraktion mit reinem Äther vom Katalysator getrennt werden. Durch Fraktionierung kann man eine Trennung in die einzelnen Produkte verschiedenen Polymerisationsgrades erreichen.

Die Polymerisation bei *Raumtemperatur* führt fast zu demselben Ergebnis. Interessant ist auch die Beobachtung, daß neben dem Polymerisations- auch ein Depolymerisationsprozeß stattfindet, somit ein Gleichgewicht besteht. Dieselbe Erscheinung trifft man — wie oft erwähnt — auch bei den Säurekatalysatoren³.

Der Aktivierungsgrad des Floridins ist von entscheidendem Einfluß, ebenso der Wassergehalt, was auch bei anderen polymerisationsfähigen Stoffen immer wieder festgestellt und mehr oder weniger ausführlich untersucht worden ist⁴.

Nach LEBEDEV⁵ soll auch die Polymerisationsfähigkeit verschieden substituierter Olefine durch Floridin klassifiziert werden können (siehe S. 371).

IPATIEFF und KOMABEWSKY⁶ haben eine weitere „*Hydropolymerisation*“ von Isobuten aufgefunden und näher untersucht.

Wird *Isobuten* (aus Isobutanol mittels Aluminiumoxyd erhalten) in Anwesenheit von Ferrum reductum, Magnesiumchlorid und Wasser [vgl. die analoge Katalysatorzusammensetzung Nickel—Borfluorid — Spuren Wasser (S. 386)] bei 80 und 250° 8 Stunden lang mit *Wasserstoff* zur Reaktion gebracht, so gelingt es, in 50proz. Ausbeute flüssige Polymere zu erhalten. Der Siedebereich des Produktes liegt zwischen 50 und 210° und enthält neben 10% ungesättigten Kohlenwasserstoffen reichliche Mengen 2,4,4-Trimethylpentan (hydriertes Dimeres)⁷ und Isododecan (hydriertes Trimeres) neben anderen Paraffinen. Der schwer kondensierbare Anteil des Reaktionsgemisches enthält fast nur Isobuten und Isobutan.

¹ IPATIEFF, PINES: J. org. Chemistry 1, 477 (1936). — NAMETKIN und Mitarbeiter: l. c.

² STAUDINGER, BRUNNER: Helv. chim. Acta 15, 1375 (1930). — LEBEDEV, KOBLIANSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 109 (1930). — Vgl. auch VAN WINKLE: J. Amer. pharmac. Assoc. 17, 544 (1928).

³ LEBEDEV, KOBLIANSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1432 (1930); Chem. Zbl. 1934 II, 3741. — IPATIEFF, PINES: J. org. Chemistry 1, 464, 470 (1936). Siehe S. 331.

⁴ LEBEDEV, KOBLIANSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 103 (1930). — LEBEDEV, BOGMANN: Chem. Zbl. 1936 II, 2331. — SLESODIN: Ebenda 1936 II, 2331.

⁵ LEBEDEV, FILONENKO: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 163 (1925).

⁶ J. Amer. chem. Soc. 59, 720 (1937).

⁷ *Neoisooctan*, in der Technik fälschlich Isooctan genannt.

Auch Chloride des Zinks und Aluminiums können an Stelle von Magnesiumchlorid verwendet werden, wodurch besonders beim AlCl_3 die Ausbeute an flüssigen Polymeren beträchtlich gesteigert werden kann. Neben dem 2,4,4-Trimethylpentan findet sich dann noch das andere Isooctan 2-Methylheptan (Möglichkeit einer *autodestruktiven Alkylierung*, siehe S. 386).

Bekanntlich sind Eisen- und Eisen-Nickeloxyd-Katalysatoren bei hohen Drucken gute Wasserstoffüberträger. Läßt man daher den durch ein Gemisch von Magnesiumchlorid (*Promotor*), Eisen und Wasser unter Druck in reichlichen Mengen entwickelten Wasserstoff mit Isobuten in Reaktion treten, so würde man erwarten, daß Isobutan entstehe. Dies ist jedoch nicht der Fall, es wird das unveränderte Ausgangsprodukt zurückerhalten. Verwendet man aber reine *Polymerisationskatalysatoren* (AlCl_3 , ZnCl_2 , MgCl_2 , H_3PO_4) und *gleichzeitig Hydrierungskatalysatoren* der oben angeführten Beschaffenheit und Zusammensetzung, so findet durch den *zusätzlichen* freien Wasserstoff sowohl Polymerisation als auch Hydrierung statt.

Aus den Versuchen ergab sich aber auch weiter, daß durch MgCl_2 oder AlCl_3 allein unter diesen Bedingungen, also in Anwesenheit von freiem Wasserstoff, *keine* Polymerisation eintritt, wohl aber sofort bei Zusatz der die Hydrierung ermöglichenden Stoffe. Es ergibt sich somit die eigenartige Erscheinung, daß diese „Hydropolymerisation“ eine simultane Reaktion ist, denn wenn man z. B. den Eisenkatalysator entfernt, tritt nicht nur keine Hydrierung, sondern auch keine Polymerisation ein.

Es steht somit zur Diskussion, ob in der ersten Reaktionsstufe aus Isobuten durch Hydrierung Isobutan (vgl. das Gasmisch am Ende der Reaktion, das aus Isobuten und Isobutan besteht) gebildet wird, und diese beiden Stoffe nach Art einer Alkylierung (S. 385) zu den hydrierten Dimeren reagieren oder durch Hydrierung von in Spuren gebildetem echten Dimeren die nötige Energie zur weiteren Polymerisation geliefert wird und die Dimeren fortlaufend durch Wasserstoffaddition zum größten Teil weiterer Reaktion entzogen werden.

Scheinbar dieselbe Wirkung wie Floridin zeigt ein Katalysator mit auf Silicagel niedergeschlagenem Aluminiumoxyd¹. Bei Raumtemperatur wird damit *Isobuten* zu niedermolekularen Produkten polymerisiert². Unter anderen Produkten wird das Dimere (2,4,4-Trimethylpenten-1) sowie ein Trimeres (Kp. 71 bis 72°/20 mm) und ein Tetrameres (Kp. 71—72°/2 mm) beschrieben, jedoch keine Strukturangaben gemacht.

Mit der Wirkung von Komplexverbindungen des Aluminiumchlorids haben sich HUNTER und YOHE³ beschäftigt. Aus dieser Arbeit geht hervor, daß nach Verlust der ursprünglich im Aluminiumchlorid vorhandenen Oktettlücke durch Anlagerung eines aktiven organischen Moleküls die Polymerisationswirkung vollkommen verschwindet, da eine Polarisierung der Äthylendoppelbindung nicht mehr erfolgen kann (vgl. S. 354).

Erwähnenswert sind noch die Versuche mittels Phosphortrichlorid⁴ und Eisenchlorid⁵ Polymerisationen des *Isobuten* katalytisch zu beeinflussen.

Die katalytische Wirksamkeit von Sauerstoff bei der Polymerisation von *Isobuten* bei 400—460° und niederen Drucken diskutieren STRACIE und SHANE⁶.

¹ GAYER: Ind. Engng. Chem. 25, 1122 (1933).

² WATERMAN, LEENDERTSE, DE KOK: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 1151 (1934).

³ J. Amer. chem. Soc. 55, 1250 (1933).

⁴ MILAREDEDEK, SACHMOWSKI: Chemik. polski 15, 34 (1918).

⁵ ODDO: Gazz. chim. ital. 31, 326 (1901).

⁶ Canad. J. Res., Sect. B, 16, 210 (1938). — Vgl. auch ROPER: J. Amer. chem. Soc. 60, 2699 (1938).

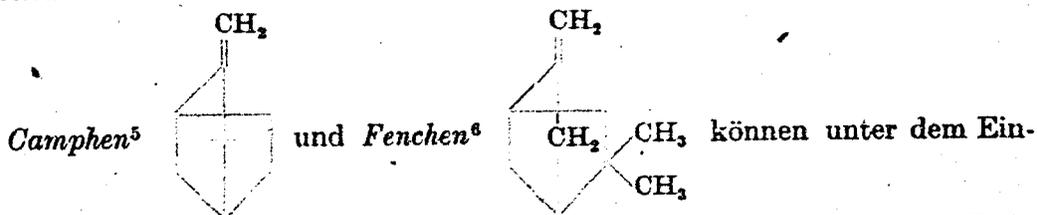
Auch *Isobuten* wird in Anwesenheit von Aromaten durch Phosphorpentoxyd nebenbei zu *Alkylierungsreaktionen* verwendet¹.

2-Äthylpropen oder *2-Methylbuten-1*. Kann mit Hilfe von Floridin nach einer Woche bei Raumtemperatur in höhermolekulare Produkte verwandelt werden, worunter das Dimere von nicht näher beschriebener Konstitution überwiegt².

Auch das *2,4,4-Trimethylpenten-1*, die eine Form des dimeren Isobuten, wird mit Floridin in das Dimere übergeführt². Die gleiche Wirkung läßt sich auch mit verd. Schwefelsäure erreichen.

Auch eine technisch anwendbare Polymerisation dieses Olefins zu schmierölähnlichen Produkten mit Hilfe von Aluminiumchlorid wird in der Literatur beschrieben³.

2-Äthylhexen-1. Durch Einwirkung von 80proz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur wird ein Dimeres (Kp. 245—250°) von nicht näher bezeichneter Konstitution erhalten⁴.

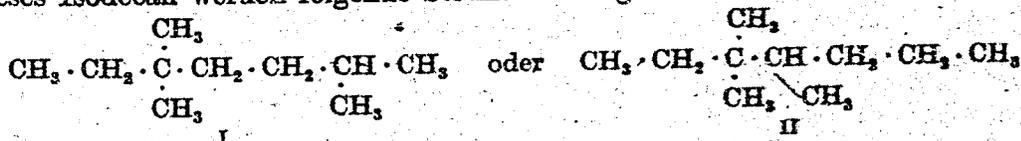


fluß von sauren Erden bzw. Floridin polymerisiert werden. Im ersten Falle erreicht man eine Dimerisierung, während Fenchen nach längerer Behandlung mit dem Katalysator vollständig polymerisiert.

e) Mehrfach substituiertes Äthylen.

Trimethyläthylen oder *2-Methylbuten-2* läßt sich durch Einwirkung von Aluminiumchlorid während einiger Wochen bei Raumtemperatur einer *Verbundpolymerisation* unterwerfen, aus der ein Gemisch von Paraffinkohlenwasserstoffen mit *Isostruktur* (Isopentan, Hexane, Heptane, Octane, Nonane) neben etwas Naphthenen und reichlichen Mengen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Schmierölbildung) hervorgeht⁷. Leider finden sich keine genauen Angaben über die Struktur der einzelnen Produkte.

Die gleiche Reaktion wie am Isobuten haben IPATIEFF und KOMAREWSKY⁸ auch am *Amylen* ausgeführt. Beim Behandeln eines Gemisches von *Amylen*, Ferrum reductum und Magnesiumchlorid (2H₂O) mit Wasserstoff bei 80 at und 300° während 4 Stunden wird eine *Hydropolymerisation* erreicht, die in guter Ausbeute flüssige Polymere liefert. Neben nicht oder schwer kondensierbaren Gasen läßt sich ein flüssiges Gemisch mit dem Siedebereich 35—173° isolieren, das nur geringe Anteile (5%) ungesättigter Kohlenwasserstoffe und unter anderem ein Isodecan (Kp. 170—173°) in fast 30proz. Ausbeute enthält. Für dieses Isodecan werden folgende Strukturen angenommen:



¹ MALISHEW: J. Amer. chem. Soc. 57, 883 (1935).

² LEBEDEV, FILONENKO: Ber. deutsch. chem. Ges. 58, 163 (1925).

³ E. P. 472553; F. P. 818552. — Über die Dimerisierung siehe CRAMER, CAMPBELL: Ind. Engng. Chem. 29, 234 (1937).

⁴ WEIZMANN, GERAED: J. chem. Soc. [London] 117, 324 (1920).

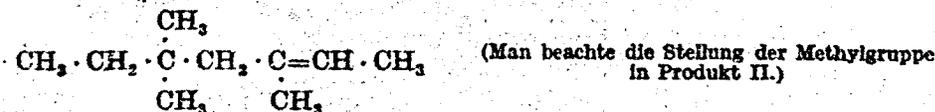
⁵ KUWATA: J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. 36, 256 (1933).

⁶ TOIVONEN: Suomen Kemistilehti 9, 73 (1936).

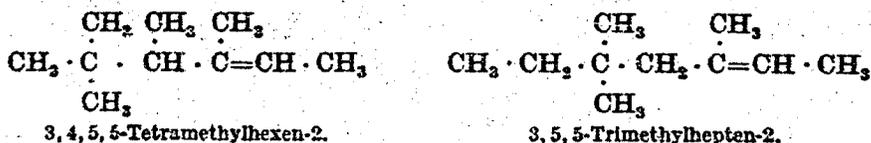
⁷ ENGLER, ROUTALA: Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 4613 (1909).

⁸ J. Amer. chem. Soc. 59, 720 (1937).

Für das nicht hydrierte Dimere wäre folgende Struktur zu erwarten:



Die von DRAKE, KLINE und ROSE¹ durchgeführte Polymerisation mittels 75proz. Schwefelsäure bei 80° führte in 55—60proz. Ausbeute zu einem Gemisch von Dimeren, aus denen durch Abbaureaktionen sichergestellte Formelbilder zweier Produkte hervorgehen:



Das letzte Produkt zeigt eine vollkommen andere Stellung der Methylgruppe, als im Produkt II angegeben wird. Weiter steht dieses Ergebnis auch im Widerspruch zu den Annahmen WHITMORES², da die Bildung eines 3,4,5,5-Tetramethylhexen-2 nicht vorgesehen ist (*autodestruktive Alkylierung*).

Die von NORRIS und JOUBERT³ mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration bei Raumtemperatur vorgenommenen Polymerisationen am *Trimethyläthyl*en lassen — abgesehen von fehlenden genauen Angaben über den Bau der Di- und Trimeren — auch manche widersprechende Auslegungen der Ergebnisse und Beobachtungen erkennen.

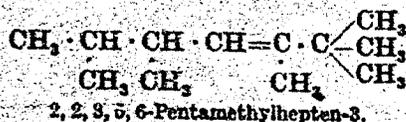
Versuche über die *Isopolymerisation* des *Trimethyläthyl*ens durch Floridin wurden von LEBEDEW und FILONENKO⁴ vorgenommen, jedoch keine genauen Angaben gemacht.

Das *Tetramethyläthyl*en oder *2,3-Dimethylbuten-2* haben durch Schwefelsäure BROOKS und HUMPHREY⁵ in das Dimere übergeführt und daneben die Bildung des entsprechenden Alkohols beobachtet.

Über eine *Isopolymerisation* mittels BF₃ wird in der Literatur berichtet⁶:

150 g Tetramethyläthylen werden auf —10° abgekühlt und mit Borfluorid (aus 80 g CaF₂) über Nacht stehen gelassen. Nach Entfernen des Katalysators wird unter vermindertem Druck destilliert. Das reine Destillat wird in einer VIGREUX-Kolonne fraktioniert. Man erhält 128 cm Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 44°/12 mm bis 123°/0,4 mm, davon sieden 60 cm zwischen 45 und 55° bei 12 mm.

Als Hauptmenge bildet sich das Dimere, dem auf Grund von eingehenden Abbauprobieren folgende Konstitution zugeschrieben werden muß:



Tetramethyläthylen läßt sich mit *Phosphorsäure*, *Silicagel* usw. nicht zur Polymerisation anregen, selbst bei Temperaturen von 300°. Da im Molekül kein wanderungsfähiges Wasserstoffatom vorhanden ist, muß sich eine *Alkylgruppe*

¹ J. Amer. chem. Soc. 56, 2079 (1934). — KLINE, DRAKE: J. Res. nat. Bur. Standards 18, 705 (1934). — E. P. 322102.

² Ind. Engng. Chem. 26, 94 (1934).

³ J. Amer. chem. Soc. 49, 877 (1927). — Vgl. auch KÖNIGS, MAI: Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2849 (1892). ⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 163 (1925).

⁵ J. Amer. chem. Soc. 40, 835, 836, 840 (1918).

⁶ BRUNNER, FARMER: J. chem. Soc. [London] 1937, 1039.

als aktiv erweisen, was mit den *Mesomerieerscheinungen* beim Tetramethyläthylen erklärt werden kann¹. Die ausgeprägte Spezifität der als Polymerisationskatalysator wirksamen Substanz scheint mit diesen *Mesomerieerscheinungen* in Zusammenhang zu stehen (Polarisationseffekt), wurde bisher jedoch nicht näher untersucht.

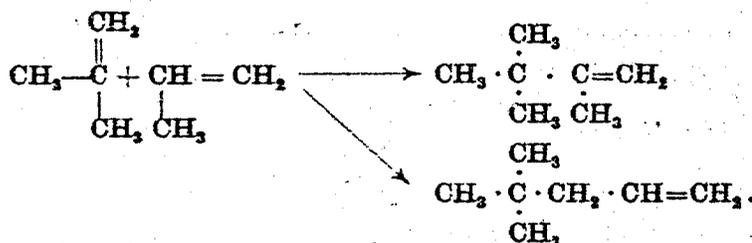
Das 3-Äthylpenten-2 (*Methyldiäthyläthylen*) und 2-Methylundecen-2 können mittels Schwefelsäure in dimere Produkte verwandelt werden², die Ausbeuten sind jedoch sehr gering.

Das 2,4,4-Trimethylpenten-2, die eine Form des dimeren Isobuten, läßt sich bei Raumtemperatur mittels Floridin innerhalb einiger Tage selbst in ein Dimeres, nicht näher beschriebener Konstitution überführen³.

f) Mischpolymerisation von Olefinen (*cross- or mixed-Polymerization*).

Propen und Isobuten bzw. Isopenten. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure werden *Propen-* und *Isobuten-*Gemische sehr leicht polymerisiert, und es entstehen hauptsächlich Heptene. Die entsprechenden Octene werden bei Verwendung von Isopenten erhalten.

Die erhältlichen Produkte zeigen nach genauer Analyse das Vorliegen von 2,2-Dimethylpenten-4 und etwas 2,2,3-Trimethylbuten-3. Weiter findet sich noch ein durch *autodestruktive Alkylierung* (siehe S. 386) gebildetes Polymeres, das 2,3-Dimethylpenten.



Mit *n-Butenen* (Buten-1 oder Buten-2) im Gemisch reagiert *Propen nicht*, d. h. es findet keine Umsetzung zwischen den beiden Olefinen statt. Nur mit Olefinen von *Isostruktur* kann das *Propen* bei Anwesenheit von konz. Schwefelsäure zusammentreten und Olefine bilden, deren Zusammensetzung dem normalen Reaktionsverlauf einer Alkylierung entsprechen würde⁴.

Die Polymerisation von *Propen-Buten-*Gemischen in Tetrachloräthan mittels AlCl_3 führt zu schmierölähnlichen Produkten⁵.

Butene untereinander. Ein Gemisch von *n-Buten* und *Isobuten* läßt sich unter der Einwirkung von 63—72proz. Schwefelsäure in ein Gemenge dimerer Produkte überführen, worunter sich 2,2,3-Trimethylpenten-3 befindet. Auch 2,3,4-Trimethylpenten-1 soll sich bilden, was aber im Gegensatz zu den nachstehenden Beobachtungen steht. Die nachgewiesene Bildung dieses Produktes ist mit einer *autodestruktiven Alkylierung* in Zusammenhang zu bringen (siehe oben 2,3-Dimethylpenten)⁶.

¹ LAUGHLIN, NASH, WHITMORE: J. Amer. chem. Soc. 56, 1395 (1934).

² Siehe Anm. 6, S. 380.

³ LEBEDEV, FILONENKO: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 163 (1925).

⁴ IPATIEFF, PINES, FRIEDMANN: J. Amer. chem. Soc. 61, 1825 (1939). — Siehe auch CRAMES, GLASERBOOZ: Ebenda 61, 230 (1939).

⁵ F. P. 818552; E. P. 472553.

⁶ WHITMORE, LAUGHLIN, MATUSZESKI, CROOKS, FLEMING: Amer. chem. Soc. Meeting, Org. Div., Abstracts, Pittsburgh 1936, 10. — Vgl. auch LAUGHLIN, NASH, WHITMORE: J. Amer. chem. Soc. 56, 1395 (1934); E. P. 823545.

Wird die Reaktion unter der Verwendung von Phosphorsäure ausgeführt, so reagiert das Gemisch aus *n*-Buten und Isobuten zu Produkten, die enthalten:

2,2,3-Trimethylpenten-3	} durch Hydrierung 2,2,3-Trimethylpentan ¹ ,
2-Äthyl-3,3-dimethylbuten-1	
5,5-Dimethylhexen-1	} durch Hydrierung 2,2-Dimethylhexan ¹ .
5,5-Dimethylhexen-3	
2,2-Dimethylhexen-5	

Bei 120° und unter Druck können so bis zu 88% Octene erhalten werden.

Die Butene mit *normaler* Kette unterscheiden sich in der Reaktion nicht, da beide denselben Phosphorsäureester sekundärer Natur geben. Sonderbarerweise tritt bei der Mischpolymerisation beim *n*-Buten schon bei einer um 50° niedrigeren Temperatur eine Polymerisationsreaktion in nennenswertem Ausmaß auf (reines Buten polymerisiert merklich erst ab 175°), was auf die Anwesenheit von Isobuten, welches allein schon ab 90° Polymerisationen unter dem Einfluß von Katalysatoren eingeht, zurückzuführen ist².

Von weiteren in der Literatur untersuchten Mischpolymerisationen ist die von INGOLD und WASSERMANN³ anzuführen. Mit Hilfe eines $\text{CuS} \cdot \text{CuSO}_4$ -Katalysators kann man ein Gemisch von *Buten-2* und *Isobuten* (3:1) in 64 Stunden bei 150° in einer Ausbeute von 37% zur Polymerisation bringen.

Auch Gemische von *Isobuten*, *Buten-2*, *Buten-1* mit *Isobutan* und *n*-Butan wurden auf ihre Polymerisationsfähigkeit unter dem Einfluß des gleichen Katalysators untersucht³.

Für den Reaktionsmechanismus wird ein teilweiser Zerfall der Ausgangsstoffe in CO_2 und H_2O angenommen, wobei das CuSO_4 in SO_2 und Cu bzw. Cu O umgewandelt wird. Es hat den Anschein, als würde die Katalyse in einen wechselnden *Oxydations-* und *Reduktionsprozeß* bestehen, wobei ein als Zwischenprodukt sich bildendes Peroxyd die Reaktion katalytisch einleiten soll.

Propen und Isopentene.

Darüber wurde schon im Abschnitt über die Mischpolymerisation von *Propen* und *Isobuten* gesprochen. Daß auch hier wieder nur eine Reaktion eintritt, wenn *Pentene* mit *Isostruktur* vorliegen, braucht weiter nicht erwähnt zu werden⁴.

Butene und Pentene.

Zwar wurde die Reaktion von *Buten-2* und *3-Methylbuten-2* (3:1) bei 100° untersucht, wobei $\text{CuS} \cdot \text{CuSO}_4$ als Katalysator Verwendung fand, jedoch finden sich keine Angaben über die Natur der entstandenen Produkte³.

Die gleichfalls durchgeführte Mischpolymerisation von *Isobuten* und *Penten-2* und *Propen* läßt deutlich eine *selektive* Polymerisation des *Penten-2* erkennen³.

Pentene untereinander. Eine merkbare Polymerisation zwischen *3-Methylbuten-2* und *Penten-2* (1:3) mit $\text{CuS} \cdot \text{CuSO}_4$ tritt selbst bei 160° nicht ein³.

Technisches Amylen, das ein Gemisch von *3-Methylbuten-2* und *Penten-2* darstellt, kann unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure zu einer *Verbündpolymerisation*⁵ angeregt werden. Es bilden sich die entsprechenden Dimeren, die aus je einem Molekel der beiden Olefine bestehen, jedoch teilweise die Doppelbindung hydriert enthalten⁶. Es entstehen:

¹ Wichtige Zusatzprodukte zur Erhöhung der Octanzahl von Treibstoffen.

² IPATIEFF: Atti X Congr. int. Chim., Roma 3, 747 (1938). — EGLOFF: Ebenda 5, 915. — Siehe auch IPATIEFF, SCHAAD: Petroleum 34, Nr. 24, 1 (1938); Ind. Engng. Chem. 30, 569 (1938).

³ Trans. Faraday Soc. 35, 1024 (1939).

⁴ J. Amer. chem. Soc. 61, 1825 (1939).

⁵ Vgl. den Reaktionsmechanismus S. 377.

⁶ NAMEKIN, ABAKUMOWSKAJA: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 6 (68), 1166 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 818.

Hydrodimeres $C_{10}H_{22}$ (mit 10% eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{20}$) vom Kp. 155—165°/755 mm,

Hydrotrimeres $C_{15}H_{32}$ (mit 20% eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes $C_{15}H_{30}$), vom Kp. 240—243°/750 mm,

Hydrotetrameres $C_{20}H_{42}$ (mit 51% eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{40}$) vom Kp. 150—160°/10 mm und

Hydropentameres $C_{25}H_{52}$ (mit 57% eines Kohlenwasserstoffes $C_{25}H_{50}$) vom Kp. 158—165°/2 mm.

Die beigemengten ungesättigten Kohlenwasserstoffe entsprechen den echten Dimeren, deren Konstitution jedoch nicht aufgeklärt wurde. Es kann sich je nach der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Olefine das eine oder das andere echte Dimere oder aber das Mischdimere (Alkylierung) bilden.

Der Reaktionsverlauf unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure wurde schon im Abschnitt über Isobuten besprochen.

Ein aus Methylisopropylcarbinol hergestelltes Gemisch aus 3 Teilen 3-Methylbuten-2 und 1 Teil 2-Methylbuten-1 kann durch Einwirkung von Schwefelsäure leicht in zwei isomere Decene

3,4,5,5-Tetramethylhexen-2 (Kp. 110,8°/215 mm) und

3,5,5-Trimethylhepten-2 (Kp. 116,8°/215 mm),

deren Konstitution durch Abbau sichergestellt erscheint, umgewandelt werden¹. Im vorliegenden Falle würde das WHITMORESche Reaktionsschema volle Geltung besitzen, wenn man die Richtigkeit der Ergebnisse als bindend annimmt.

Durch Floridin wird ein aus Gärungsamylalkohol hergestelltes Gemisch aus 3-Methylbuten-2 und 2-Methylbuten-1 (siehe vorher) bei Raumtemperatur in ein Gemenge zweier isomerer Decene

2,3,4,4-Tetramethylhexen-2 und

3,5,5-Trimethylhepten-3

verwandelt. Da keine Strukturbeweise geführt werden, muß dieses im Gegensatz zu vorstehender Arbeit stehende Resultat mit Vorbehalt angenommen werden². Die Depolymerisation des Dimerengemisches mit dem gleichen Katalysator führt bei 160° zur Entstehung von Buten-2, Isobuten, 3-Methylbuten-1, 3-Methylbuten-2, 3-Methylpenten-2 und etwas Heptenen und Octenen unbekannter Konstitution³.

Mit der Wirkung von Aluminiumchlorid auf ein aus Fuselölen gewonnenes Gemisch aus 3-Methylbuten-1, 3-Methylbuten-2, 2-Methylbuten-1 und Penten-2 (Siedegrenze bis 42°) hat sich ASCHAN³ beschäftigt. Auch die katalytische Wirkung der Schwefelsäuren wurde untersucht⁴.

Eine Arbeit hat auch die Katalysatorwirkung des Borfluorids auf ein nicht näher bezeichnetes Pentengemisch zum Gegenstand⁵.

Da die letztgenannten Arbeiten genaue Angaben über die Strukturen der erhaltenen Produkte vermissen lassen, besitzen sie kaum ein Interesse im Sinne der Gewinnung von Unterlagen zum Studium der katalytisch verlaufenden Polymerisationsprozesse.

Das gleiche gilt auch für die Mischpolymerisation der Hexene untereinander.

Ein aus Petroleum gewonnenes Hexengemisch, das als Hauptmenge 2-Methylpenten-2 enthalten soll und einen Siedebereich von 55—63° besitzt, kann man unter

¹ KLINE, DRAKE: J. Res. nat. Bur. Standards 18, 705 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 315.

² LEBEDEV, WENOGRADOW-WOLSHINSKI: J. russ. physik.-chem. Ges. 60, 441 (1928).

³ Liebig's Ann. Chem. 324, 23 (1902).

⁴ SCHNEIDER: Liebig's Ann. Chem. 157, 207 (1871).

⁵ OTTO: Brennstoff-Chem. 8, 321 (1927).

dem Einfluß von Schwefelsäure dimerisieren¹. In 35proz. Ausbeute gewinnt man Dimere vom Siedebereich 190—200°. *Hexen-1* soll sich unter den gegebenen Bedingungen nicht polymerisieren lassen.

Unter Eiskühlung kann ein Gemisch aus *2-Methylpenten-2* und *3-Methylpenten-2* bei der Einwirkung von Schwefelsäure in die Dimeren nicht näher beschriebener Konstitution verwandelt werden².

Octene. *Diisobuten* (ein Gemisch von *2,4,4-Trimethylpenten-1* und *-penten-2*, echte Dimere des Isobutens) wird mit P_2O_5 bei 50 at und 400° in *Wasserstoffatmosphäre* zu 35% in Aromaten übergeführt. Daneben bilden sich die bei *Verbundpolymerisation* bekannten Produkte der verschiedenen Stoffklassen³.

Auch am *Diisobuten* konnte die bei den einzelnen Olefinen näher beschriebene Konzentrationswirkung und der Temperatureinfluß auf die Polymerisationsreaktion beobachtet werden⁴. Läßt man 87proz. Schwefelsäure bei 0° einwirken, so tritt Isopolymerisation zum Tetraisobuten ein, während 96proz. Säure eine im Reaktionsverlauf beim Isobuten näher erörterte Verbundpolymerisation herbeiführt. Daneben kann man die Bildung niedrig siedender Produkte feststellen, deren Menge im Vergleich zur Reaktion mit 87proz. Säure weitaus größer ist. 77proz. Schwefelsäure bei 45° liefert zu gleichen Teilen unverändertes Diisobuten und Dimeres. Dieselbe Konzentration läßt bei 0° nur 22% Tetraisobuten entstehen. 67proz. Säure besitzt selbst bei 65° keine Polymerisationswirkung (siehe beim Isobuten S. 376).

Von weiteren Olefinen bzw. deren Gemischen sind die *Hexadecene* nennenswert. Schwefelsäure wirkt auf ein aus *Spermaceti* gewonnenes Gemisch von Hexadecenen dimerisierend. In 52proz. Ausbeute wird ein Produkt vom Kp. 155 bis 320° neben 22% höhermolekularen Produkten erhalten⁵.

Borfluorid wirkt gleichfalls auf *Hexadecene*, selbst bei 10—15° dimerisierend, während Aluminiumchlorid eine kräftigere Wirkung besitzt⁶. Die erhaltenen Produkte zeigen in beiden Fällen Molekulargewichte von 400—730 bzw. 1400, woran sich eine eingetretene Di- oder Trimerisierung ablesen läßt. Die Bildung von cyclischen Produkten unterbleibt in beiden Fällen, wie refraktometrische Messungen ergaben⁶.

g) Alkylierungsprozesse bei der katalytischen Polymerisation von Olefinen

(vgl. auch Abschnitt ADICKES und DU MONT, 2. Bandhälfte, S. 344).

Die durch Säuren, Phosphorperoxyd oder Metallhalogenide bewirkten *Isopolymerisationen* der Olefine werden in Anwesenheit von *Aromaten* in bemerkenswertem Ausmaß in eine *Alkylierungsreaktion* umgelenkt. Z. B. entstehen aus Äthylen und Benzol in Gegenwart von Phosphorperoxyd Äthylbenzol, aus Isobuten und Benzol t-Butylbenzole, aus Propen und Benzol p-Cymol, aus Äthylen und Naphthalin Mono- und Diäthynaphthaline⁷. Mit Säuren, wie Schwefelsäure und auch Phosphorsäure, und Metallhalogeniden, wie Aluminiumchlorid (Borfluorid nur unter *bestimmten* Bedingungen)⁸, entstehen durch ähn-

¹ BROOKS, HUMPHREY: J. Amer. chem. Soc. 40, 831 (1918).

² JAWELN: Liebigs Ann. Chem. 195, 261 (1879).

³ MALISHEW: Öl Kohle Erdöl Teer 14, 480 (1938).

⁴ IPATIEFF, PINES: J. org. Chemistry 1, 484 (1936); J. Amer. chem. Soc. 58, 1056 (1936). — IPATIEFF, PINES, KOMAREWSKY: Ind. Engng. Chem. 28, 222 (1936).

⁵ BROOKS, HUMPHREY: J. c. S. 841.

⁶ WATERMAN, LEKENDERTSE: Trans. Faraday Soc. 82, 251 (1936).

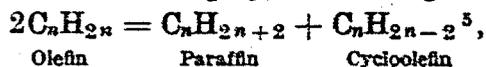
⁷ MALISHEW: J. Amer. chem. Soc. 57, 883 (1935); Amer. P. 2141611.

⁸ Siehe IPATIEFF, GROSSE: J. Amer. chem. Soc. 58, 2339 (1936); 57, 1616 (1935); J. org. Chemistry 1, 559 (1937). — Siehe auch SLANNIA, SOWA, NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 57, 1547 (1935); Amer. P. 1994249; 2081357; 2096813.

liche Reaktion die gleichen Produkte. Bei den Säuren ist jedoch wieder das *Konzentrationsverhältnis* maßgebend, in welchem Ausmaß eine Alkylierung stattfinden kann^{1, 3}. Z. B. tritt *Benzol* und *Propen* durch 96proz. Schwefelsäure ausschließlich unter Alkylierungsreaktionen zusammen, während 80proz. Schwefelsäure sowohl *Esterbildung* als auch *Alkylierung* herbeiführt. Beim Isobuten und Benzol wirkt 96proz. Schwefelsäure fast nur alkylierend und 80proz. Säure nur polymerisierend. Mit 70proz. Schwefelsäure beobachtet man lediglich *Esterbildung*. Auch Phosphorsäure kann zur direkten Alkylierung verwendet werden.

Sehr oft zeigen echte Di- und Trimere der Olefine in Anwesenheit — besonders von *Metallhalogeniden* — Reaktion mit Aromaten, wobei eine Aufspaltung der Polymeren eintritt (*Depolyalkylierung*). Di- und Trimere des Isobuten und n-Buten geben so mit Benzol bei Gegenwart von Schwefelsäure bei 0° tertiäres Butylbenzol, p-Di-tertiäres-Butylbenzol und Tributylbenzole. Es ist daher verständlich, daß auch Aluminiumchlorid² und Phosphorsäure³ ähnliche Wirkung besitzen.

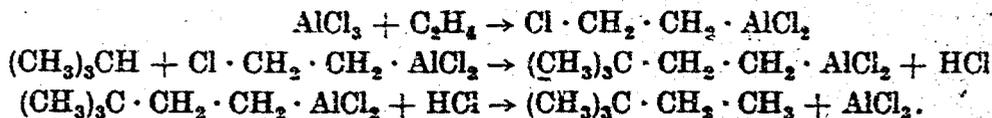
Selbst die bei der Verbundpolymerisation entstehenden Cycloolefine, z. B. Cyclohexen⁴, können die gleichen Reaktionen eingehen. Paraffine mit *Isostruktur*, die neben Cycloolefinen bei der Verbundpolymerisation gebildet werden,



unterliegen gleichfalls unter den angegebenen Bedingungen einer weiteren Reaktion:



Beispielsweise wirkt $AlCl_3$ auf ein Gemisch von *Äthylen* und *Isobutan* nach folgendem Schema:



So kann Isobutan und Äthylen mit Borfluorid oder Aluminiumchlorid und Spuren Halogenwasserstoff als Katalysator⁵ sich zu nachstehenden Produkten umsetzen:

Isopentan	16 %
Hexane	41 % (Hauptmenge)
Heptane	9,4 %
Octane	12,3 %
Nonane	6,5 %
Höhere Paraffine	14,8 %

Unter den als Hauptmenge aufscheinenden Hexanen sind zu erwarten:

2,2-Dimethylbutan (Neohexan), daneben etwas 2-Methylpentan,

¹ IPATIEFF: Atti X Congr. int. Chim., Roma 3, 748 (1938). — WUNDERLY, SOWA, NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 58, 1007 (1936).

² IPATIEFF, PINES: J. Amer. chem. Soc. 58, 1056 (1936); J. org. Chemistry 1, 464 (1936). — Siehe auch WATERMAN, LEENDERTSE, HESSELINK: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 1040 (1939). — Amer. P. 2187034.

³ IPATIEFF, CORSON, PINES: J. Amer. chem. Soc. 58, 919 (1936). — IPATIEFF, PINES, KOMAREWSKY: Ind. Engng. Chem. 28, 222 (1936). — Amer. P. 2098045/6, 2187034.

⁴ IPATIEFF, PINES: J. Amer. chem. Soc. 58, 1056 (1936). — Siehe auch Amer. P. 2199564.

⁵ IPATIEFF, GROSSE: J. Amer. chem. Soc. 58, 915 (1936); Ind. Engng. Chem. 28, 461 (1936).

⁶ IPATIEFF, PINES, GROSSE: l. c. — IPATIEFF, GROSSE, PINES, KOMAREWSKY: J. Amer. chem. Soc. 58, 913, 2339 (1936). — Amer. P. 2198831.

was jedoch keineswegs zutrifft, denn als überwiegendes Produkt wurde 2,3-Dimethylbutan (8% der Hexanfraktion) neben 2-Methylpentan und nur 2% 2,2-Dimethylbutan gefunden. Eine Erklärung findet man in einer *Wanderung der Methylgruppe* während des Reaktionsprozesses. Einen derartigen Vorgang, der technisch auch außerordentlich wichtig ist¹, bezeichnet IPATIEFF als „*autodestruktive Alkylierung*“, während „*destruktive Alkylierung*“ die Umsetzung von aus höheren n-Paraffinen auf katalytischem Wege entstandenen Olefinen mit Aromaten genannt wird².

Bei den *intermolekularen Hydrierungsprozessen*, die während der Verbundpolymerisation durch *Wasserstoffdisproportionierung* eintreten, bilden sich — wie erwähnt — auch Naphthenkohlenwasserstoffe, deren Alkylierung jedoch nur durch *spezifische Katalysatoren* erfolgt³. Bedingung z. B. für die Wirksamkeit von Aluminiumchlorid als Alkylierungskatalysator ist das Vorliegen eines *tertiären Kohlenstoffatoms*, d. h. es geht eine *Isomerisierung* (z. B. Cyclohexan zu Methylcyclopentan) voraus. Oder aber es erfolgt eine Dehydrierung zu Aromaten, die sich ihrerseits leicht nach bekannter Art alkylieren lassen.

Ein genaues Studium der Wirksamkeit von Aluminiumchlorid ergab, daß die alkylierende Reaktion bis zu 150° in *Anwesenheit* von HCl (siehe obenstehendes Schema) stattfindet. Borfluorid, *allein* ein Katalysator für Isopolymerisationen, kann *auch* alkylierende Wirkung erlangen, wenn Nickel in fein verteilter Form und Wasser bzw. Halogenwasserstoff anwesend sind, jedoch findet im Gegensatz zum Aluminiumchlorid *nur* die Umsetzung von *Isoparaffinen* und auch Naphthenen mit Olefinen statt⁴.

Auch *Naphthene* vermögen mit Aromaten zu reagieren, z. B. bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur⁵.

Man muß daher bei den katalytischen Polymerisationsprozessen eine Unterscheidung zwischen Stoffen mit überwiegend polymerisierenden und solchen mit überwiegend alkylierenden Eigenschaften treffen, wobei selbstverständlich die Temperatur- und Druckbedingungen und vor allem die Zusammensetzung und Struktur des Kohlenwasserstoffgemisches neben Konzentration und Beschaffenheit des Katalysators sowie etwaige Zusätze maßgeblichen Einfluß besitzen. Die nachstehende Einteilung soll (unter Ausschluß der letztgenannten Faktoren) einen ungefähren Überblick vermitteln:

Es wirken vorwiegend *polymerisierend*:

Zinkchlorid⁶, Borfluorid⁷, Aluminiumchlorid⁷, Thoriumchlorid⁷, Ortho- und Pyrophosphorsäure, Phosphorpentoxyd, 70—100proz. Schwefelsäure, Perchlorsäure, Aluminiumchlorid und Salzsäure⁸, Alkalialuminiumchlorid⁹.

¹ Z. B. IPATIEFF, GROSSE: Ind. Engng. Chem. 28, 461 (1936). — Amer. P. 2216221. — Siehe auch WILSON: Chem. and Ind. 58, 1095 (1939).

² IPATIEFF, KOMAREWSKY, PINES: J. Amer. chem. Soc. 56, 1926 (1934); 57, 2415 (1935); 58, 918 (1936).

³ IPATIEFF, KOMAREWSKY, GROSSE: J. Amer. chem. Soc. 57, 1722 (1935). — Amer. P. 2202115.

⁴ IPATIEFF, GROSSE: J. Amer. chem. Soc. 57, 1617, 1722, 1916 (1935). — IPATIEFF, GROSSE, PINES, KOMAREWSKY: Ebenda 58, 913, 2339 (1936). — OBERFELL, FREY: Oil Gas J. 88, (28), 50 (1939); Refiner natur. Gasoline Manufacturer 18, 486 (1939). — Amer. P. 2170306, 2180374, 2216274; F. P. 823592, 823594, 851032. — Vgl. S. 362ff.

⁵ Amer. P. 2199564.

⁶ IPATIEFF: l. c. — RUDOWSKII u. a.: Petrol. Engr. 10 (7), 65 (1939).

⁷ IPATIEFF: Oil Gas J. 87 (46), 86 (1939). — Siehe auch F. P. 823270, 823373, 823592, 839874, 851032. — Amer. P. 2055875, 2159148, 2180374, 2211207. — E. P. 478601; 498526.

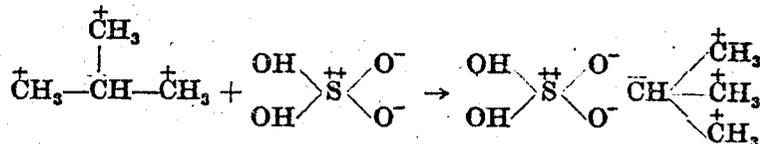
⁸ NATTA, BACCAREDDA: Chim. e Ind. 7, 393 (1939).

⁹ BLUNCK, CARMODY: Ind. Engng. Chem. 82, 328 (1940). — Amer. P. 2215062; F. P. 857145

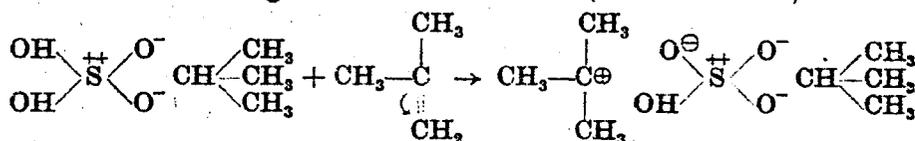
Es wirken vorwiegend *alkylierend*:

Halogenide von Bor, Beryllium, Aluminium, Titan, Zirkon, Hafnium, Thorium, Niob und Tantal¹, Phosphorsäure², 96—100proz. Schwefelsäure³, Chlorsulfonsäure³.

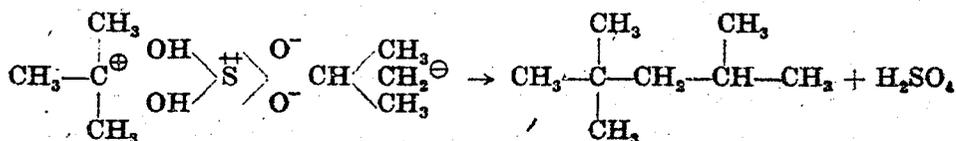
Nach INGOLD⁴ wird die durch Säure, z. B. Schwefelsäure, bewirkte Alkylierung folgendermaßen erklärt: Ein Paraffin (Isobutan) tritt mit der Säure zu einem Komplex



zusammen. Bei Näherung eines Olefinmolekels (z. B. Isobuten)

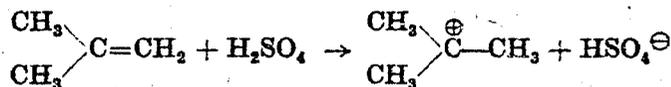


wird ein Proton abgespalten. Die komplex gebundene Schwefelsäure versucht nun ihrerseits zum Ausgleich wieder ein Proton aufzunehmen, was aus dem assoziierten Paraffinanteil von einer Methylgruppe abgegeben wird.

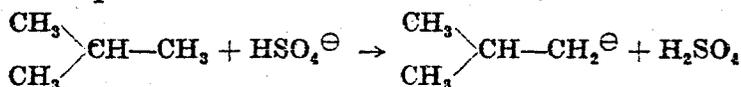


Die beiden Kohlenwasserstofffragmente streben nunmehr der Vereinigung zu. Die Aufspaltung der C—H-Bindung soll leichter erfolgen, da sie sich in einem komplexen Verband befindet. Die Reaktion ist umkehrbar.

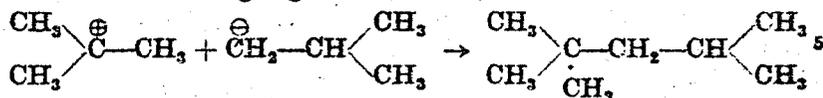
Eine weitere Möglichkeit wäre die Protonenaddition an die Doppelbindung:



Ionisierung des Isoparaffins durch Protonenverlust;



und anschließende Vereinigung der beiden Reste:



h) Polymerisation von Olefinen und Olefingemischen bzw. Paraffinen zu Benzin und Treibstoffen.

Wie eingangs erwähnt, besitzen die Polymerisationsvorgänge in der organischen Großindustrie verbreitete Anwendung. Vor allem werden — besonders im Deutschen Reich und in den Vereinigten Staaten von Nordamerika — die Spaltgase und Abfallgase der Erdölveredelungsindustrie und Treibstoffsynthese durch über-

¹ IPATIEFF, GROSSE: J. Amer. chem. Soc. 57, 1616 (1935). — Amer. P. 2170306.

² BERTHELOT: Chim. et Ind. 39, 895 (1938). — Amer. P. 2186021, 2186022; F. P. 840717.

³ Vgl. GARD, BLOUNT, KORPI: Oil Gas J. 38 (31), 42 (1939). — F. P. 866259.

⁴ J. chem. Soc. [London] 1936, 1643. — BIRCH, DUNSTAN: Trans. Faraday Soc. 35, 1013 (1939).

⁵ Vgl. WHITMORE: Ind. Engng. Chem. 26, 94 (1934)

wiegend katalytisch beeinflusste Reaktionen in technisch wertvolle Kohlenwasserstoffe verwandelt¹.

Meist handelt es sich um *Alkylierungsvorgänge* oder *Verbundpolymerisation*, jedoch werden mitunter durch genaue Einhaltung *milder* Bedingungen die Reaktionen so geleitet, daß man in der Lage ist, durch *Isopolymerisation* wertvolle Stoffe, die sich zur Treibstoffgewinnung eignen, zu erhalten.

Die letzten Verfahren wenden Schwefelsäure verschiedener Konzentration als Katalysatoren an². Für die Polymerisation besonders von *Propen-Buten-*Gemischen mit Schwefelsäure bei normalen Temperaturen unter normalem oder erhöhtem Druck sind einige Patentvorschriften maßgebend³. Besonders wertvolle Zwischenprodukte sind die *Butene*, welche bei der Dimerisierung und anschließenden Hydrierung die wichtigen Octanbenzine liefern⁴. Auch *Pyroschwefelsäure* findet dabei in Form ihrer Salze als Katalysator Verwendung⁵.

Neuere Verfahren benutzen *Phosphorsäuren* als Katalysatoren bzw. Polymerisationsbeschleuniger⁶, entweder begnügt man sich mit Phosphorsäure in *fester* oder *flüssiger* Form allein oder verwendet noch *spezifisch* wirksame Zusätze⁷.

Wichtige Patentvorschriften für die Herstellung von Octanbenzinen bzw. *Heptan-* und *Octangemischen* durch Reaktion von *Propen-Butan-* oder *Buten-Butan-*Gemischen haben in letzter Zeit das Interesse auf sich gelenkt⁸. Diese Reaktionen sind im eigentlichen Sinne keine Polymerisationsvorgänge, sondern verlaufen als die vorhin beschriebenen *Alkylierungsvorgänge* z. B. des Isobutans durch Butene, also Isoparaffinen mit Olefinen.

Durch Zugabe von *Buten* zu einer auf 20° gehaltenen Mischung von 96 proz. Schwefelsäure mit *Isobutan* im Rührautoklaven kann man hochklopfeste Benzin-kohlenwasserstoffe erhalten. Unter ähnlichen Bedingungen können auch höhere Isoparaffine aus *Isobutan* und *Propen*, *Isopentan* und *Diisobuten* und *Isopentan* und *Buten-2* hergestellt werden.

Die technisch brauchbarsten Ergebnisse erzielt man aus *Isobutan-Isobuten-*, *Isobutan-Propen-* und *Isopentan-Buten-2-*Gemischen mit Hilfe von Schwefelsäure. Hinderlich ist stets der hohe Katalysatorbedarf. Ein weiterer Nachteil ist die schlechte Siedecharakteristik der erhaltenen Produkte. Vorteilhaft erweisen sich jedoch die so gewonnenen Produkte als Zusätze zu Naturbenzinen, da sie die Klopfestigkeit besonders stark erhöhen (Octanzahl).

Die durch Aluminiumchlorid hervorgerufenen Reaktionen führen unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht zu Isopolymeren, scheiden jedoch damit nicht als zur Herstellung von künstlichen Benzinen ungeeignet aus, wohl aber ist der meist nicht leicht zu lenkende Reaktionsvorgang hinderlich; unter sehr milden Reaktionsbedingungen kann man die für die Treibstoffgewinnung sehr

¹ DUNSTAN, HOWES: J. Instn. Petrol. Technologists 22, 347 (1936). — BERL, LIND: Petroleum 26, 1027, 1057 (1930). — NASH, MASON: Ind. Engng. Chem. 26, 45 (1934). — KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 200 ff. Berlin 1939. — MARDER: Motorkraftstoffe Bd. 1, S. 376 ff. Berlin 1942.

² Amer. P. 2001908; F.P. 808581. — MORRELL: Ind. Engng. Chem. 19, 794 (1927).

³ Amer. P. 2090905, 2157220; E.P. 479497, 479827; F.P. 814360, 824329, 844149; Can. P. 367473.

⁴ E.P. 360331, 479827; F.P. 737743, 798929, 824329; Can. P. 367473.

⁵ Amer. P. 2172542.

⁶ Amer. P. 1960631, 2163275, 2057433; F.P. 794397, 806286, 810846; E.P. 460659.

⁷ Amer. P. 2060871; F.P. 820972, 839850; E.P. 327382, 340513, 502475, 521891.

⁸ Amer. P. 2101857, 2102074, 2102074, 2171928. — Vgl. auch die Zusammenstellungen: HEINZE: Chem. Fabrik 9, 109 (1936). — SCHULTZE, MÜLLER: Rév. pétrolière 1937, 1191. — IPATIEFF, CORSON, EGLOFF: Ind. Engng. Chem. 27, 1077 (1935). — FUSSTEIG: Petrol. Engr. 10, Nr 12, 76, 78, 80 (1939). — PINILLA, Wld. Petrol. 12, Nr 5, 55 (1941). — MARDER, Motorkraftstoffe Bd 1, S. 396 ff., 406—415. Berlin 1942.

wertvollen Isoolefine bzw. Isoparaffine niederen Molekulargewichts erhalten¹. Technische Verwertung findet das im Gegensatz zum Aluminiumchlorid milder wirkende und in seiner katalytischen Kraft kaum erlahmende **Borfluorid**, das außerdem durch geeignete Beimengungen (**Halogenwasserstoff**, **Wasser** und **Nickel**) zu wichtigen Treibstoffzusätzen führt (Paraffine mit Isostruktur, hohe Octanzahl)². Diese Beimengungen steigern die Polymerisationsgeschwindigkeit und ermöglichen damit die Gewinnung niedermolekularer Produkte. Gleichzeitig wird die erwünschte Alkylierung des Isoparaffins durch das begleitende Olefin in die Reaktion einbezogen und durch die Metalle (**Nickel**, auch **Eisen**, **Molybdän** und **Mangan**) die depolymerisierende oder aber auch dimerisierende und nebenbei isomerisierende katalytische Wirksamkeit erheblich verstärkt.

i) Polymerisation von Olefinen zu Schmierölen.

Von den Verfahren zur Herstellung hochviscöser Öle, die als Zusatz zu Schmierölen in der Mineralölindustrie Verwendung finden, besitzen diejenigen die größte Bedeutung, welche die Polymerisation von Olefinen als Grundlage haben. Als Polymerisationsbeschleuniger werden Metallhalogenide verwendet. Zweckmäßig wird bei tiefen Temperaturen und unter Druck gearbeitet, um hohe Molekulargewichte zu erreichen. Weiter versucht man auch durch polymerisationshemmende Zusätze die Geschwindigkeit der Reaktion herabzusetzen. Als *Hemmstoffe* finden Al_2O_3 , H_2O , ZnO , *Mercaptane*, *Sulfide* und *Alkylhalogenide* Verwendung.

Eine Tabelle soll über die wichtigsten technischen Verfahren Aufschluß geben:

Tabelle 6.

Ausgangsprodukt	Katalysator	Patente
Äthylen ³ , Propen	$AlCl_3$ —Hemmstoff	F. P. 791950, E. P. 466996, 497541
Buten, Isobuten	$AlCl_3$	DRP. 653607, F. P. 758269
Isobuten	H_2SO_4 , BF_3	E. P. 399527, Austr. P. 8861/1932
Crackgase ⁴ (Butane-Butene).....	BF_3	DRP. 546082, F. P. 790666, E. P. 354441, 432196, 437934
Isobuten	BF_3	F. P. 819619 Amer. P. 2182512
Isobuten	H_2SO_4 —Hemmstoff	DRP. 559470
Nicht näher definierte Spaltprodukte von Hart- und Weichparaffin, Cere- sin, Schweröl, Mittelöl, Paraffinöl	BF_3	Austr. P. 11439/1933
Dasselbe	Metallhalogenide	E. P. 401297
Dasselbe	$AlCl_3$, BF_3	E. P. 432310 DRP. 635468,
Dasselbe	BF_3	DRP. 550429, 556309

¹ Amer. P. 1934896, 2159148; F. P. 712912, 839874; E. P. 363846, 498526. — POLOLOWSKI, ATALJAN: Chem. Zbl. 1936 I, 690; II, 3034.

² DRP. 507919, 513862; Amer. P. 1885060, 2183503; F. P. 632768, 793226, 812490; E. P. 313067, 453854. — Eine ausführliche Zusammenstellung über sämtliche technisch wichtigen Polymerisationsverfahren, insbesondere von Isobuten zu Treibstoffvorprodukten und Kunststoffen siehe NATTA, BACCAREDDA: Chim. e Ind. 21, 393 (1939).

³ HESSELS, v. KREVELEN, WATERMAN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 697 (1940).

⁴ Standard Oil Development F. P. 771271. — Weitere zusammenstellende Berichte und Arbeiten siehe SULLIVAN, VOORHEES, NEELEY, SHANKLAND: Ind. Engng. Chem. 23, 604 (1931). — KOCH: Z. Ver. deutsch. Ing. 80, 49 (1936). — Über die Schmierölsynthese nach FISCHER-TROPSCH aus Kogasinmischungen: KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 194ff. Berlin: Verlag Chemie 1939. — WATERMAN, LEENDEERTSE, LICHTENBERG: Chem. Weekbl. 82, 342 (1935).

k) Halogen- und Sauerstoffderivate des Äthylens.

Unter den halogenierten Derivaten des Äthylens ist das *Vinylchlorid* als erstes zu nennen. Auf Grund seiner einfachen Darstellungsweise hat dieses Produkt in seinen polymeren Formen verbreitete Anwendung in der Kunststoffindustrie erlangt, und es beweisen die Unzahl von Patentanmeldungen, welches Interesse man ihm — allerdings mehr von technischer Seite — entgegenbringt.

FLOYD¹ und STAUDINGER² haben sich sehr eingehend mit dem Mechanismus der Polymerisation von Vinylverbindungen beschäftigt und vor allem die katalytische Beeinflussung der Reaktion studiert.

Besonders wirksam als Polymerisationskatalysatoren erweisen sich *kurzwelliges Licht* und Peroxyde. *Metallhalogenide* zeigen keine katalytische Wirksamkeit, was man mit der Bildung von stabilen Komplexverbindungen erklären kann (siehe S. 328).

Sonderbarerweise wirkt Sauerstoff bei der *Photopolymerisation* als *Verzögerer*, und es lassen sich nur Polymerisate mit geringem Polymerisationsgrad gewinnen³. Die negative Wirkung des Sauerstoffs bei Raumtemperatur ist eine Erscheinung, die auch bei anderen Derivaten des Äthylens, wie *Vinylacetat*, *Acrylsäure* und *Acrylsäureestern*, auftritt. Bei höheren Temperaturen kehrt sich die Wirkung im positiven Sinne um, d. h. dann wird Sauerstoff ein *Polymerisationsbeschleuniger*.

In einer weiteren Arbeit von STAUDINGER⁴ wird ein Vergleich der Wärme- und Photopolymerisation des *Vinylchlorids* bei 60° und 120° vorgenommen und eingehende Bestimmungen des Molekulargewichts der einzelnen Fraktionen durchgeführt und dabei entschieden, ob lineare oder verzweigte Polymere gebildet werden. In beiden Fällen finden Peroxyde und Persulfate als Katalysatoren Anwendung.

Läßt man *Vinylchlorid* zwischen 0° und 18°, in Pentan oder Dichloräthan gelöst, mit Aluminiumchlorid als Katalysator reagieren, so bilden sich braune Harze, die wahrscheinlich nicht Polymere, sondern *Additionsprodukte* des AlCl₃ mit Vinylchlorid und Umsetzungsprodukte mit Dichloräthan enthalten⁵.

Am *Vinylbromid* wurde die *verzögernde* Wirkung des Jods schon sehr früh festgestellt^{6,7}. Es dürfte eine Additionsverbindung mit dem Halogen entstehen, die somit die Polymerisationsfähigkeit des sonst sehr aktiven Vinylbromids herabsetzt (vgl. im Gegensatz dazu die Vinyläther).

Weiter konnte die Wirkung einzelner Metallhalogenide als Polymerisationsbeschleuniger am *Vinylbromid* beobachtet werden, vor allem von SnCl₄, TiCl₄, SbCl₅, BCl₃, BF₃, eine Angabe, die nach den bisherigen Untersuchungen jedoch einer genauen Überprüfung bedarf. Auch Schwefelsäure und Schwefelchlorür sollen eine merkbare Aktivität⁸ besitzen.

Auch am *Vinylbromid* bemerkt man die katalytische Wirksamkeit von Sauerstoff und Peroxyden. Mit Sauerstoff werden nur niedermolekulare Produkte erhalten⁹, vorausgesetzt, daß die *Photopolymerisation* in einem Temperaturbereich ausgeführt wird, wo Sauerstoff seine negative Wirkung verliert.

¹ J. Amer. chem. Soc. 59, 241 (1937). ² Siehe Buch, S. 281.

³ STAUDINGER, BRUNNER, FEISST: Helv. chim. Acta 18, 805, 822 (1930).

⁴ STAUDINGER, SCHNEIDER: Liebigs Ann. Chem. 541, 154 (1939). — Siehe auch Amer. P. 2011132.

⁵ WATERMAN, LERENDERTSE, COLTHOFF: Chem. Weekbl. 32, 550 (1935).

⁶ BAUMANN: Liebigs Ann. Chem. 168, 321 (1872). — KUTSCHEROW: Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 533 (1881).

⁷ GUYER, SCHÜTZE: Helv. chim. Acta 17, 1544 (1934). — Vgl. J. Amer. chem. Soc. 53, 4203 (1931).

⁸ BRUNNER: Dissertation, Zürich, Techn. Hochschule 1926. — MARVEL, RIDDLE: J. Amer. chem. Soc. 62, 2666 (1940).

Obwohl allgemein Oxydationsmittel bei erhöhter Temperatur beschleunigend wirken, hat Salpetersäure *keinen* Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit, auch eine Säurewirkung tritt nicht auf (siehe Schwefelsäure). *Eisen, Kupfer, Nickel* auch *Bronze*, zeigen *stabilisierende* Wirkung¹, was nicht mit der Beobachtung übereinstimmen muß, daß die mit besonderer Reduktionswirkung ausgestatteten *Polyphenole* ausgezeichnete *Stabilisatoren* sind².

Symmetrisches Dichloräthylen kann unter Anwendung von *Druck* mittels Peroxyden polymerisiert werden³. *Asymmetrisches Dichloräthylen* besitzt gegenüber dem symmetrisch gebauten Derivat des Äthylens eine höhere Polymerisationstendenz. Auch hier wirken wieder Peroxyde als Beschleuniger⁴, während *Jod, Schwefelsäure, Thionylchlorid* usw. *verzögernde* oder *verhindernde* Eigenschaften besitzen⁵. Weiter soll sich das *Trichloräthylen* nach Literaturangaben mit Hilfe von Peroxyden und $AlCl_3$ zur Polymerisation anregen lassen⁶.

Ob die durch *Alkali* bewirkte Umwandlung von *1-Nitropropen-1* zu gelbbraunen, festen Produkten unter den Begriff Polymerisation einzureihen ist, müssen weitere Versuche erweisen⁷.

Allgemeine Untersuchungen über den mit hoher Polymerisationsfähigkeit ausgestatteten, jedoch sehr unbeständigen *Vinylalkohol* liegen von *STAUDINGER*⁸ und *MARVEL*⁹ vor.

Vinyläther. An dieser Körperklasse beobachtet man eine positive Wirkung des *Jods*. Selbst durch Zusatz von geringen Mengen tritt eine heftig verlaufende Polymerisationsreaktion ein¹⁰. Untersucht wurden (bei Raumtemperatur mit 1 ccm Jodlösung [2 g in 100 ccm Chloroform] für je 10 g Äther):

Vinyläthyläther wird nach 24 Stunden fast vollständig in das Polymere übergeführt. Das Molekulargewicht wurde zu etwa 5900 gefunden (kryoskopisch, Benzol),

Vinyl-n-butyläther zeigt dieselbe Erscheinung,

Vinyl-β-chloräthyläther ist nach 6 Tagen zu etwa 25% polymerisiert, während der *Vinylphenyläther* nach 6 Tagen nur 2,4% Polymere liefert.

Ähnlich wie *Jod* sollen auch *Zinntetrachlorid* und *Antimonpentachlorid* wirken. *Natrium* zeigt in keiner Weise eine Aktivität als Polymerisationskatalysator.

Für die katalytische Wirkung von *Jod* wird Aktivierung (Polarisierung) — hervorgerufen durch Anlagerung des Halogens an den Äthersauerstoff — angenommen, was mit den Beobachtungen über die Wirkung des gleichen Katalysators am Vinylbromid vereinbar wäre. Die Polymerisation von *Vinylacetat* $CH_2=CH \cdot O \cdot OC \cdot CH_3$ in Essigester¹¹ bzw. Toluol¹² wurde unter der Einwirkung von *Benzoylperoxyd* bei verschiedenen Temperaturen genau untersucht. Auch ein Einfluß des Luftsauerstoffes konnte dabei beobachtet werden.

Die umstehende Abb. 1 vermittelt anschaulich die Katalysatorwirkung. *BLAICKIE* und *CROZIER* haben mit Hilfe von Viscositätsmessungen die Poly-

¹ Siehe Anm. 7, S. 390. — Vgl. auch Amer. P. 2011132.

² MOUREU, DUFRAISSE: Bull. Soc. chim. France (4) 31, 1158 (1932).

³ F. P. 840867. ⁴ E. P. 501169.

⁵ Amer. P. 2136347; 2136348; 2136349. — Vgl. auch die Photopolymerisation dieses Produktes: *STAUDINGER, FEISST*: Helv. chim. Acta 18, 832, 838 (1930). — *FISHER, GRAY, MCCOLM*: J. Amer. chem. Soc. 48, 1309 (1926).

⁶ F. P. 841728; Amer. P. 1998309.

⁷ *SCHMIDT, RUTZ*: Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2142 (1928).

⁸ *STAUDINGER, FREY, STARCK*: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1782 (1927).

⁹ *MARVEL, DENOON*: J. Amer. chem. Soc. 60, 1045 (1938).

¹⁰ *CHALMERS*: Canad. J. Res. 7, 476 (1932). — *WISLICENUS*: Liebigs Ann. Chem. 192, 113 (1878).

¹¹ *STARCKWEATHER, TAYLOR*: J. Amer. chem. Soc. 52, 4708 (1930).

¹² *CUTHBERTSON, GEE, RIDEAL*: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. 170, 300 (1939).

KAMENSKAJA, MEDWEDEW: Chem. Zbl. 1941 I, 1803. — Vgl. auch S. 320 ff.

merisation in verschiedenen Lösungsmitteln verfolgt¹. Die Bildung löslicher und unlöslicher Produkte, die bemerkt werden konnte, steht mit der Struktur derselben in engem Zusammenhang. Während das lösliche Polymere Kettenstruktur besitzt, weist das unlösliche Produkt vernetzte Struktur auf. Für die

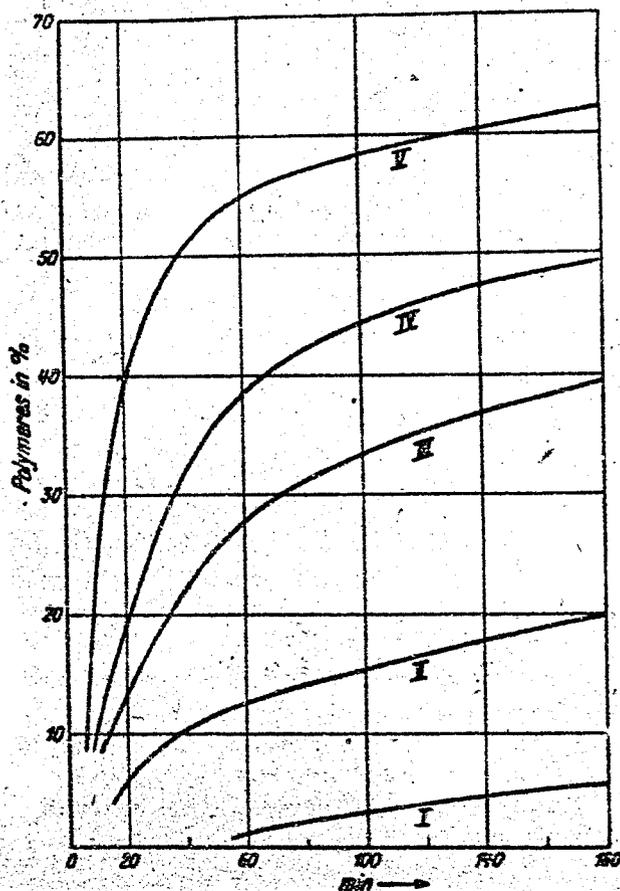


Abb. 1. Polymerisation einer 20proz. Lösung von Vinylacetat in Toluol bei 101°.

I: Ohne Katalysator.
 II: 0,02 %
 III: 0,2 %
 IV: 0,4 %
 V: 1,0 %

} Benzoylperoxyd.

Vinylacetat absorbiert den Sauerstoff aus der Luft und polymerisiert bei Raumtemperatur *nicht*, ähnlich wie bei der Belichtung des Vinylchlorids in Anwesenheit von Sauerstoff keine Polymerisation eintritt. Wird jedoch anschließend auf 120° erhitzt, so tritt Sauerstoffabsplattung ein, und die Polymerisation setzt voll ein².

Diese Feststellung steht im Gegensatz zu dem Ergebnis von RIDEAL und Mitarbeitern⁴. Während dort die Bildung eines aktiven Peroxydes aus in Spuren anwesendem Aldehyd zur katalytischen Auslösung des Polymerisationsverlaufes angenommen wird (reversible Komplexbildung zwischen Peroxyd und Vinylacetat), soll sich hier primär ein Anlagerungsprodukt von freiem Sauerstoff an die Doppelbindung bilden.

katalytische Beschleunigung der Reaktion wird die Bildung von Acetylperoxyd angenommen, da sich im Monomeren stets geringe Mengen von Acetaldehyd nachweisen lassen (Peroxydbildung der Aldehyde!).

Nach CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL² findet sich in den zur spontanen Polymerisation neigenden Proben von *Vinylacetat* stets ein organisches Peroxyd (Acetaldehydperoxyd). Nur durch sorgfältigste Fraktionierung (*nicht* durch Vakuumdestillation) läßt sich ein *peroxyd-* bzw. *aldehydfreies* *Vinylacetat* gewinnen, was besonders für reaktionskinetische Arbeiten beachtenswert ist. *Aldehydfreies Vinylacetat* polymerisiert selbst bei 100° in Gegenwart von Sauerstoff *nicht*. In diesem Zusammenhang muß auf die durch *Spuren von Feuchtigkeit* zur Wirkung gelangende Aktivität des Glases (Alkali) hingewiesen werden, denn aus dem *Vinylacetat* entsteht auf diese Weise durch Verseifung freier *Vinylalkohol*, der sich in Acetaldehyd ($\text{CH}_2=\text{CHOH} \rightarrow \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$) umlagert und damit Anlaß zu Peroxydbildung gibt.

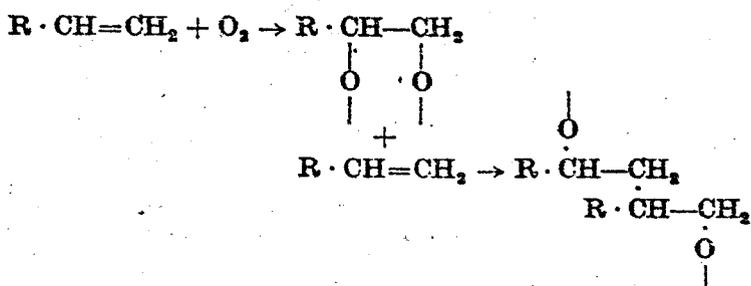
Vinylacetat absorbiert den Sauerstoff

¹ Ind. Engng. Chem. 28, 1155 (1936).

² Nature [London] 140, 889 (1937). — Vgl. auch E. P. 261408.

³ MUMFORD, VANSELEN: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206, 877 (1938).

⁴ CUTHBERTSON, GEE, RIDEAL: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 170, 300 (1939) und S. 320.



Treten zwei der labilen Sauerstoffadducte zusammen, so wird Sauerstoff frei. Mit anderen Worten ausgedrückt setzt im ersten Falle nach Spaltung der Peroxyd-Vinylacetat-Verbindung die Kettenreaktion ein, während im zweiten Fall Sauerstoff mit der Doppelbindung eine aktive und labile Vinylderivat-Sauerstoff-Verbindung eingeht, die die Polymerisation auslöst.

Um den Reaktionsmechanismus bzw. die Wirksamkeit des Katalysators zu ermitteln, haben STAUDINGER und SCHWALBACH¹ Molekulargewichtsbestimmungen an den verschiedenen Polymeren ausgeführt. An Hand einer Tabelle (Tabelle 7) sollen die wichtigsten Ergebnisse mitgeteilt werden.

Tabelle 7.

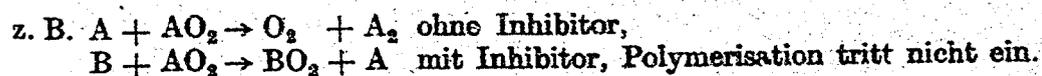
	Durchschnittliches Molekulargewicht	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad
Polymerisation bei 100°		
in Sauerstoffatmosphäre	13000	150
in Kohlendioxydatmosphäre	22000	250
im Vakuum	22000	250
Photopolymerisation		
in Sauerstoffatmosphäre	27000	310
in Kohlendioxydatmosphäre	30000	440
in Stickstoffatmosphäre	60000	700

Aus den Werten, die in der Tabelle aufschämen, kann man entnehmen, daß eine merkbare Wirkung des *Sauerstoffs* sowohl bei der thermischen als auch bei der Photopolymerisation vorliegt.

Für den Reaktionsmechanismus wird gleichfalls die Bildung eines wirksamen Peroxydadduktes mit dem Vinylderivat angenommen².

Dieser in Zusammenhang stehende stabilisierende Wirkung mehrwertiger Phenole (auch auf andere Systeme ähnlichen Charakters) läßt eine Gesetzmäßigkeit zwischen diesem Effekt und der Autoxydierbarkeit der Inhibitoren (Stabilisatoren) vermuten³.

Eine Überprüfung der *Inhibitorwirkung* wurde von ALYEA⁴ vorgenommen. Er diskutiert die Möglichkeit, daß das die Keimreaktion bildende Peroxyd auf demselben Wege wie die Peroxydstufen bei der Sulfitoxydation in seiner Bildung verhindert werden könnte:



Als die besten Inhibitoren erweisen sich *Polyphenole*, vor allem *Pyrogallol*, *Brenzcatechin*, weiter *Allylalkohol*, *Phenol*, *Äthylamin* usw.

Eine Angabe, wonach ein Zusatz von *Schwefel* zu einem an der Luft destil-

¹ Liebigs Ann. Chem. 488, 33 (1931).

² Siehe CONANT, TONGBERG: J. Amer. chem. Soc. 52, 1659 (1930). — TAYLOR, VERNON: Ebenda 53, 2529 (1931).

³ S. 339.

⁴ KIA-KHWE JEU, ALYEA: J. Amer. chem. Soc. 55, 575 (1933). — ALYEA, BÄCKSTRÖM: Ebenda 51, 90 (1929). — S. 339 ff.

liertem *Vinylacetat* die thermische Polymerisation verhindern, findet sich in der Literatur¹.

Unter Bezug auf die Annahme von CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL ist die Feststellung von BREITENBACH und RAFF² erwähnenswert. Nach den Angaben der Autoren wirkt das Alkali des Glases beschleunigend auf die Polymerisation von *Vinylacetat*.

Weitere Angaben über die Verwendung von Zinkacetat als Katalysator³ und über eine *Hochdruckpolymerisation*⁴ scheinen in der Literatur auf.

Es bestehen eine große Anzahl von Patentvorschriften, welche die Polymerisation von Vinylverbindungen — teils mit, teils ohne Katalysatoren — zum Gegenstand haben, wodurch die außerordentlich technische Bedeutung dieser Verbindungen zum Ausdruck kommt. Als *Beschleuniger* finden allgemein anorganische oder organische Peroxyde, als *Verzögerer* oder *Stabilisatoren* stets *Polyphenole* Verwendung⁵.

2. Cyclische Verbindungen.

Cyclopenten. Durch Einwirkung von BF_3 wird eine Polymerisation zu di-, tri- und tetrameren Produkten herbeigeführt. Scheinbar begünstigen Spuren von *Feuchtigkeit* die Polymerisation durch Bildung freier *Fluorwasserstoffsäure*. Eine nähere Beschreibung der erhaltenen Produkte in struktureller Hinsicht wird nicht gegeben⁶.

Cyclohexen. Eine vergleichende Untersuchung der Wirkung von Autoxydation und Polymerisation von Cyclohexen in Sauerstoffatmosphäre ergab, daß

Tabelle 8.

	Tage			
	1	2	3	4
Autoxydation**	0,5%	1%	3%	7%
Polymerisation in O_2 ³	3 %	4%	5%	7%
Polymerisation in CO_2	1 %	1%	1,5%	2%

* Die Berechnung hat als Grundlage die Aufnahme von 1 Mol $\text{O}_2 = 100\%$.

Polymerisation unterliegt oder ob der Sauerstoff als Katalysator Anlagerungsreaktionen und damit Anlaß zur Auslösung der Polymerisation gibt.

Durch Behandlung von *Cyclohexen* in Chloroformlösung mit Ozon werden zwei Produkte erhalten. Erstes (A) fällt sofort als unlösliches Produkt aus, während das zweite erst nach Beendigung der Ozonaufnahme und Zusatz von Petroläther gewonnen wird (B)⁷.

Das Produkt A ist amorph, fast in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln kaum löslich und besitzt papierähnliches Aussehen. Das Produkt B ist körniger Natur und zeigt in Benzol das Molekulargewicht 2100—3650, in Dioxan jedoch 1120—1515.

¹ Canad. P. 282860. — Vgl. auch DRP. 615995; Amer. P. 2011132; F.P. 656049, 750348. — STARKWEATHER, TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. 52, 4708 (1930).

² Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1107 (1936). — Siehe S. 392.

³ USCHAKOW, FAINSTEIN: Chem. Zbl. 1939 II, 2973.

⁴ STARKWEATHER: J. Amer. chem. Soc. 56, 1870 (1934).

⁵ Z. B. DRP. 281688, 373369, 431146, 578996, 604776; Amer. P. 1241738, 1893873, 1942531, 2011132, 2075575, 2188778, 2189810; E. P. 319587, 387335, 392924, 396186, 397314, 398173, 410132; F.P. 656049, 750348, 765272, 782836. — Siehe auch Tab. 21, S. 340.

⁶ HOFMANN: Chemiker-Ztg. 57, 5 (1933). — RENAUD: Ann. Chimie (4) 3, 443 (1935).

⁷ STÄNDINGER, LAUTENSCHLÄGER: Liebigs Ann. Chem. 488, 7 (1931).

⁸ Siehe STEPHENS: J. Amer. chem. Soc. 50, 568 (1928). — ZELINSKY: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2362 (1939).

* Siehe auch die Polymerisation von Cyclohexenoxyd, S. 466.

die Polymerisationsreaktion um ein geringes rascher verläuft⁷. In der nebenstehenden Tabelle 8 sind die Ausbeuten der einzelnen Reaktionen gegeben. Es ist daher nicht genau zu unterscheiden, ob das Oxyd des ungesättigten Grundstoffes einer

Auch hier findet sich keine Angabe, ob es sich um echte *Cyclohexenpolymere* oder *polymere Cyclohexenoxyde*, *-peroxyde* oder *-ozonide* handelt. Die Behandlung von *Cyclohexen* mit Ozon in Eisessiglösung führt zur Bildung eines flüssigen Ozonids vom Molekulargewicht 450¹.

Läßt man *Cyclohexen* im Extraktionsapparat über Phosphorperoxyd laufen und entfernt sofort nach Leerung des Extraktors das gebildete Produkt, so winnt man in guter Ausbeute das Dimere, welches als 1-Cyclohexylcyclohexen, Kp. 103—105°/12 mm erkannt wurde². Das Phosphorperoxyd braucht *nicht* erneuert zu werden; mit 25 g desselben können 500 g Dimeres hergestellt werden. Schwefelsäure wirkt unter Verharzung, HPO₃ zeigt *keine* Wirkung, während sirupöse Phosphorsäure in nur 10proz. Ausbeute das Dimere gewinnen läßt. Läßt man das Phosphorperoxyd längere Zeit einwirken, so entstehen das Trimere und höhermolekulare Produkte².

Wie schon angedeutet, zeigt Schwefelsäure eine andere Wirkung. Es tritt, wie NAMETKIN und ABAKUMOWSKAJA³ feststellen konnten, eine *Verbundpolymerisation* ein. Durch Eintropfen von konz. Schwefelsäure auf 2—5° abgekühltes Cyclohexen unter Rühren wird ein Polymerisat erhalten, aus dem sich als Hauptmenge folgende Produkte isolieren lassen: Hydrodimeres C₁₂H₂₂, Hydrotrimeres C₁₈H₃₂ und echtes Tetrameres C₂₄H₄₀. Strukturangaben fehlen. Eine nähere Beschreibung der Polymeren nach physikalischen Daten ist angeführt. Für den *Reaktionsmechanismus* dürften die gleichen Stufen gelten, wie sie beim Isobuten (S. 377) angeführt wurden.

Mit 5—10% Aluminiumchlorid erreicht man bei Raumtemperatur am *Cyclohexen* eine nur unvollständige Umsetzung, erst bei 80° und einigen Stunden Reaktionszeit wird eine fast *quantitativ* verlaufende Polymerisation erzielt. Unterwirft man das ölige Polymerisat einer Fraktionierung, so können bis 200°/6 mm flüssige Kohlenwasserstoffe, bis 250°/6 mm halb feste Massen abgetrennt werden. Der Rückstand ist glasig und zeigt bernsteingelbe Farbe.

Die Fraktion bis 200°/10 mm zeigt nach der vorgenommenen *Hydrierung* das Vorliegen von Cyclohexylcyclohexan, Dicyclohexylcyclohexan, Tricyclohexylcyclohexan und pentameres Cyclohexen, das *nicht* hydriert wird. Aus dem zähflüssigen Rückstand kann nach langwieriger Reinigung ein *Tetracyclohexylbenzol* (F. 265°) abgetrennt werden, was anzeigt, das eine Bildung von Aromaten und *Alkylierung* derselben vor sich gegangen ist. Auf Grund der übrigen Produkte, die der Menge nach überwiegen, darf man aber den Schluß ziehen, daß vornehmlich *Isopolymerisation* eingetreten ist⁴.

WATERMAN und Mitarbeiter⁵ haben unter fast gleichen Bedingungen ähnliche Ergebnisse erhalten.

Nach SULLIVAN u. a. soll bei der Cyclohexenpolymerisation mittels Aluminiumchlorid als Katalysator unbedingt die Anwesenheit von Salzsäure in freier Form notwendig sein (vgl. S. 363)⁶. Bei tiefen Temperaturen entstehen aus in Pentan gelöstem Cyclohexen mit AlCl₃ und HCl chloriertes Cyclohexan und Polycyclohexan.

Von Cyclohexenderivaten und ihrer Polymerisationsfähigkeit ist — abgesehen

¹ HOUTZ, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **55**, 1615 (1933). — Vgl. HARRIES: Liebigs Ann. Chem. **410**, 21 (1915); HOCK, SCHRADER: Angew. Chem. **49**, 565 (1936).

² TRUFFAULT: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**, 406 (1935); Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 442 (1936). — NEMZOW, NISOWKINA, SSOSSKINA: Chem. Zbl. **1939 II**, 3551. ³ Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 358 (1933).

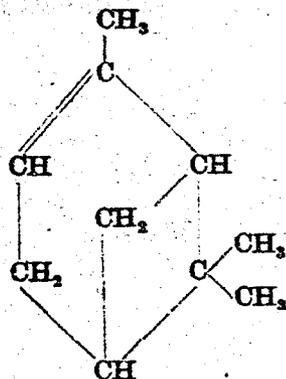
⁴ NAMETKIN, RUDENKO: Chem. Zbl. **1937 II**, 31.

⁵ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 245 (1935); Trans. Faraday Soc. **32**, 251 (1936). — Siehe auch die Wirkung von Borfluorid, Ann. Chim. (11) **3**, 443 (1935).

⁶ Ind. Engng. Chem. **23**, 604 (1931).

von den terpenartigen Kohlenwasserstoffen — nur das *1-Methyl-3,4-dibrom- Δ^3 -cyclohexen*¹ und das *Methyl- Δ^3 -cyclohexen* in der Literatur beschrieben. Mit Schwefelsäure mittlerer Konzentration läßt sich das *Methyl- Δ^3 -cyclohexen* in ein Dimeres vom Kp. 255—260° umwandeln². Daneben bildet sich der entsprechende Alkohol.

α -Pinen. Nach den Untersuchungen von STAUDINGER und LAUTENSCHLÄGER³ verläuft der Autoxydationsprozeß langsamer als die Polymerisation in Sauerstoffatmosphäre.



Rohes Pinen (Terpentinöl) polymerisiert bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid zu gelben, harzartigen Massen. Bei der Depolymerisation dieses Produktes mit dem gleichen Agens entstehen *gesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe*, Paraffine sowie Benzol und Homologe neben etwas Terpenen⁴.

Wird hingegen *Pinen* (aus Terpentinöl, Kp. 156—159°) in einem Lösungsmittel (Hexan, Toluol, Xylol, Benzol) in bestimmten Mengen gelöst und unter Rühren bei Temperaturen unter 15° Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen eingetragen, so findet eine andersgeartete Reaktion statt. Nach Versetzen mit Ammoniak wird vorsichtig fraktioniert (bis 210°) und nach Entfernen unveränderten Pinens und anderer Produkte durch Wasserdampfdestillation der Rückstand abzüglich der als Katalysator zugesetzten Menge AlCl_3 als Ausbeute angegeben. In der Tabelle 9 sind die erhaltenen Daten wiedergegeben⁵.

Tabelle 9.

Pinen g	Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel g	AlCl_3 g	Wiedergewonnene Kohlen- wasserstoffe %	Polymeres		Nicht umgesetztes Pinen g
				Hartes g	Öliges g	
136	Toluol 184	10	98,5	81,3	19,0	33,4
156	Toluol 92	10	97,3	80,3	19,2	34,2
136	Benzol 187	10	98,8	80,0	19,4	34,0
136	Hexan 133	10	99,0	60,0	39,0	35,3
136	Xylol 106	10	99,6	91,2	8,4	34,3
136	Toluol 184	10	98,1	83,0	16,4	34,8
136 Dipenten]	Toluol 92	10	99,0	46,8	49,4	36,1

Nach den erhaltenen Ergebnissen findet *keine* Reaktion zwischen Pinen und den aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel statt, die sonst bei der Verwendung von AlCl_3 zur Polymerisation von Olefinen in Anwesenheit

¹ DOMINY: Chem. Zbl. 1940 I, 2308. — Wahrscheinlich handelt es sich bei der Einwirkung von Natrium um eine Reaktion im Sinne von FITTIG.

² BROOKS, HUMPHREY: J. Amer. chem. Soc. 40, 843 (1918).

³ Liebigs Ann. Chem. 488, 8 (1931).

⁴ STEINKOPFF, FREUND: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 413 (1914). — FREUND: Petroleum 28, Nr 37, 1 (1932).

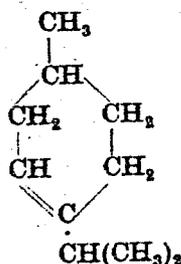
⁵ CARMODY, CARMODY: J. Amer. chem. Soc. 59, 1312 (1937). — Siehe auch Amer. P. 1939932.

von Aromaten in Form einer *Alkylierungsreaktion* vor sich geht. Die Ausbeute an Polymerisat beträgt durchschnittlich 75%. In beiden Fällen wird über die Natur der entstandenen Produkte, außer ihrer Einteilung nach Stoffklassen, nichts Näheres mitgeteilt.

Wasserfreies Floridin wirkt auf gekühltes Pinen nur schwach polymerisierend. Ein Wassergehalt läßt die Reaktion mitunter sehr heftig werden. Weiter kann man auch eine *Isomerisierung* des Pinens unter dem Einfluß von Floridin feststellen¹. Nach ERDHEIM² sollen sich *d*- und *l*-Pinen in ihrer Polymerisationsfähigkeit unterscheiden. Fullererde zeigt eine ähnliche Aktivität wie Floridin, nur in viel gemäßigterer Form³.

Mit Schwefelsäure kann man sowohl am α - als auch β -Pinen eine Dimerisierung herbeiführen⁴, ebenso mit 85proz. Phosphorsäure⁵. Das Dipinen, $C_{20}H_{32}$, zeigt den Kp. 127—128°.

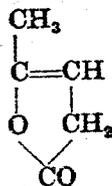
p-Menthen-3. Nach STAUDINGER⁶ verläuft an dieser Substanz die Autoxy-



dation rascher als die Polymerisation in Sauerstoffatmosphäre.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure kann man eine Dimerisierung erreichen, und man erhält in 50proz. Ausbeute den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$ vom Kp. 310—315°⁴.

α -Angelicalacton. Zu einer Lösung von 15 g Lacton in 40 ccm Schwefelkohlenstoff setzt man 0,4 ccm einer Borfluorid-Äther-Komplexverbindung und erhitzt



unter Rückfluß zum schwachen Sieden 5 Stunden lang. Die sich abscheidende farblose Schicht wird vom roten, viscosen Polymerisat abgetrennt und das Polymere durch Dekantieren mit Äther gewaschen und durch einstündiges Erhitzen auf 80° bei 2 mm von flüchtigen Anteilen befreit⁷.

In fast quantitativer Ausbeute wird eine dunkelrote Masse erhalten, die in Alkohol und Aceton leicht löslich ist. Das Molekulargewicht wurde zu 845 (Benzophenon) bzw. 818 (Bromtitration) gefunden.

Mit *Ammoniak* in Dioxan im Einschlußrohr wird in 80proz. Ausbeute das entsprechende polymere Lactam erhalten.

¹ GURWITSCH: Z. physik. Chem., Abt. A 107, 235 (1923). — KOBAYASHI, YAMAMOTO: J. Soc. chem. Ind. Japan 31, 102 (1928).

² Öle, Fette, Wachse, Seifen, Kosmetik 1938, Nr. 6, 7.

³ VENABLE: J. Amer. chem. Soc. 45, 728 (1923).

⁴ BROOKS, HUMPHREY: J. Amer. chem. Soc. 40, 842 (1918).

⁵ RITTER, SHARFKEIN: J. Amer. chem. Soc. 62, 1508 (1940).

⁶ Liebigs Ann. Chem. 488, 7 (1931).

⁷ MARVEL, LEVESQUE: J. Amer. chem. Soc. 61, 1682 (1939).

Raumtemperatur einwirken und isoliert das ausfallende Produkt. Es ist stets schwefelsäurehaltig, scheint daher ein mit Schwefelsäure verestertes Polyoxymethylendihydrat zu sein¹. Lockeres, weißes Pulver sintert in reinem Zustand bei 170° und läßt sich bei 150—170° sublimieren.

β -Polyoxymethylen zeigt im Vergleich zum α -Produkt eine geringere Löslichkeit und kann leicht abgebaut werden. Durch Sublimation erreicht man die Ausbildung faserartiger Formen² und eine teilweise Umwandlung in α -Polyoxymethylen. Unter bestimmten Bedingungen kann durch Sublimation die Entstehung von *Trioxymethylen* herbeigeführt werden.

3. γ -Polyoxymethylen ist der dem α -Polyoxymethylen entsprechende Dimethyläther und geht aus der β -Form durch langsame Umwandlung hervor (Abspaltung von Schwefelsäure, Depolymerisation, Disproportionierung). Er entsteht immer dann, wenn die Formaldehydlösung nicht frei von Methanol war (CANNIZZARO). Durch Einwirkung von starkem Alkali entstehen derartige Produkte aus Formaldehydlösungen nie³, wohl aber durch Versetzen von methylalkoholhaltigen, wässrigen Formaldehydlösungen mit Schwefelsäure⁴.

4. *Trioxymethylen*. Ist cyclischer Natur, krystallisiert leicht und ist wasserlöslich sowie unzersetzt flüchtig. F. 67—68°⁵.

5. *Tetraoxymethylen*. Ist gleichfalls cyclischer Natur und unzersetzt flüchtig. F. 112°⁶.

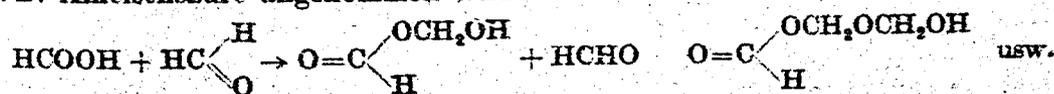
6. *Paraformaldehyd*. Stellt ein Gemisch von Polyoxymethylendihydraten vom Polymerisationsgrad 10—15 dar. Es ist in der Hitze in Dioxan unter Zersetzung löslich.

7. *S-Polyoxymethylen*. Soll ein Gemisch hochmolekularer Polyoxymethylen-dimethyläther sein. Es ist fast unlöslich und gibt beim Verdampfen keinen monomeren Formaldehyd⁷.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid werden die Polyoxymethylen von den Enden der Kette her abgebaut, und man gewinnt eine polymerhomologe Reihe von Polyoxymethylendiacetaten.

Die unter 1—6 genannten Produkte entstehen wahrscheinlich durch echte *Kettenpolymerisation*, während das unter 7 angeführte Produkt durch *kondensierende Polymerisation* gebildet werden soll^{3, 7}.

Reiner *gasförmiger Formaldehyd* zeigt nur geringe Neigung zu polymerisieren. Spuren von Feuchtigkeit hingegen beeinflussen die Reaktion katalytisch⁸. Weiter begünstigen die geringsten Spuren von Säuren oder Alkalien die Polymerisation in Gasphase⁹, wobei folgender Verlauf der Reaktion durch z. B. Ameisensäure angenommen wird:



Auch BCl_3 und Trimethylamin zeigen eine ähnliche Wirkung¹⁰.

¹ Siehe Anm. 4, S. 398.

² Vgl. v. ARDENNE, BEISCHER: Z. physik. Chem., Abt. B 45, 465 (1940).

³ STAUDINGER: Liebigs Ann. Chem. 474, 245 (1929). — AUERBACH, BARSCHALL: Arb. Kaiserl. Gesundheits-Amt 27, 183 (1907). — STAUDINGER, SIGNER, SCHWEITZER: Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 398 (1931). ⁴ Helv. chim. Acta 8, 62 (1925).

⁵ STAUDINGER: Liebigs Ann. Chem. 474, 258 (1929). — STAUDINGER, LÜTHY: Helv. chim. Acta 8, 65 (1925). — PRATESI: Gazz. chim. ital. 14, 139 (1884).

⁶ STAUDINGER, LÜTHY: l. c.

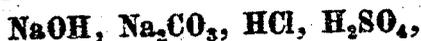
⁷ STAUDINGER: Liebigs Ann. Chem. 474, 232 (1929).

⁸ TRAUTZ, UFER: J. prakt. Chem. (2) 118, 105 (1926).

⁹ CARRUTHERS, NORRISH: Nature [London] 185, 582 (1935); Trans. Faraday Soc. 32, 195 (1936). — Siehe auch FARQUHARSON: Ebenda 33, 824 (1937).

¹⁰ STAUDINGER: Buch, l. c. S. 286.

Eingehend mit dem Reaktionsmechanismus der katalytischen Polymerisation wässriger Formaldehydlösungen hat sich LÖBERING¹ befaßt. Er fand, daß in 10proz. Lösungen die Wirksamkeit des Katalysators zur Bildung längerer Ketten folgendermaßen zunimmt:



d. h. mit Schwefelsäure erhält man die längsten Kettenpolymeren. Weiter wurde festgestellt, daß je höher die Anfangskonzentration gewählt wird, man um so kürzerkettige Produkte erzielt.

Die *Depolymerisation* war gleichfalls Gegenstand der Untersuchungen LÖBERINGS².

Weitere Versuche beschäftigten sich mit der *kondensierenden Polymerisation* („*Polyaldolkondensation*“) von *Formaldehyd* zu zuckerartigen Stoffen unter dem Einfluß von *Licht*³.

Ein schönes Beispiel einer heterogenen photokatalytischen Polymerisation stellt die Arbeit von RAM und DHAR⁴ dar. Danach zeigt eine 4proz. Formaldehydlösung in Quarzschalen bei 30° nach Zusatz von frisch bereitetem, neutralem Ferriehlorid dem Sonnenlicht ausgesetzt, folgende Ergebnisse, die in der Tabelle 10 angeführt sind:

Tabelle 10.

15 ccm einer 4proz. Formaldehydlösung	Ausbeute an Zuckern (als Glucose) in mg in 100 ccm der Lösung nach		
	7	10	15
	Stunden		
Lösung + 2 ccm n/5 FeCl ₃	0,0007	0,0010	0,0012
Lösung + 3 ccm n/5 FeCl ₃	0,0010	0,0012	0,0011
Lösung + 0,5 g Kieselgur und FeCl ₃ ..	0,0013	0,0017	0,0020

Aus der Tabelle ist die für die Entwicklung des Katalysators notwendige große Oberfläche ersichtlich (*Kieselgur*). Von Ausbeuten im normalen Sinne kann zwar nicht die Rede sein, jedoch liegt ein anschaulicher Modellversuch vor.

Unter den Katalysatoren Ferriehlorid, Chlorophyll, Methylorange, Nickelcarbonat und Zinkoxyd erweist sich der erste als der wirksamste (vgl. auch Abschnitt ADICKES und DU MONT, 2. Bandhälfte, S. 344).

Acetaldehyd oder Äthanal. Eine Polymerisation erreicht man durch geringe Zusätze von Säuren oder Zinkchlorid⁵. HATCHER⁶ hat die Polymerisation von *Acetaldehyd* mittels sirupöser Phosphorsäure in Benzollösung einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Dabei wurde gefunden, daß die Polymerisation direkt *proportional* der Menge verwendeter Phosphorsäure ist und eine Vorbehandlung des Aldehyds mit *Sauerstoff* diese verhindert.

Neben Phosphorsäure sind auch andere Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure) im gleichen Sinne wirksam.

Die *Depolymerisation* wurde in organischen, nichtdissoziierten Lösungsmitteln vorgenommen (um eine irreversible Umlagerung zu Aldol, Croton-

¹ LÖBERING, JUNG: Mh. Chem. 70, 281 (1937).

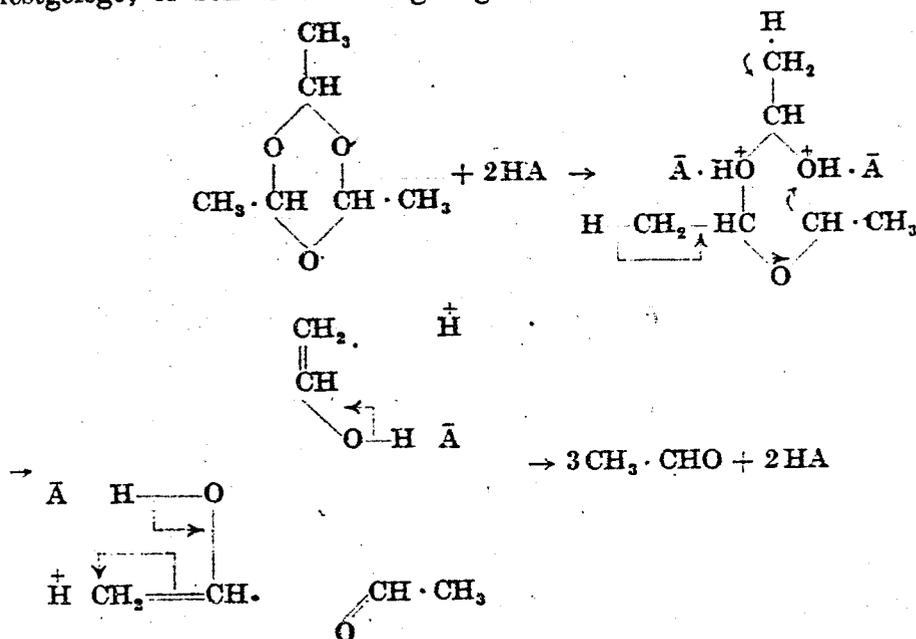
² Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 638 (1937).

³ RAM, DHAR: J. Indian chem. Soc. 14, 151 (1937). — DHAR und Mitarbeiter: J. physik. Chem. 85, 1418 (1931); 86, 575 (1932). — SHORT: Biochem. J. 18, 1330 (1924). — DRP. 590236. ⁴ J. Indian chem. Soc. 14, 151 (1937).

⁵ KEKULÉ, ZINCKE: Liebigs Ann. Chem. 162, 142 (1872). — HANTZSCH, OECHSLIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4341 (1907). — TRAVERS: Trans. Faraday Soc. 32, 246 (1936). — TURBABA: Z. physik. Chem. 88, 505 (1901). — Siehe auch CARRUTHERS, NORRISH: Trans. Faraday Soc. 32, 195 (1936).

⁶ HATCHER, BRODIE: Canad. J. Res. 4, 574 (1931). — HATCHER, KAY: Ebenda 7, 195 (1936).

aldehyd usw. zu unterbinden) und dabei die Beobachtung gemacht, daß die Natur des Lösungsmittels einen *merklichen* Effekt ausübt¹. Als Katalysatoren wurden sowohl beim festen als auch gasförmigen Paraldehyd HCl, HBr, Mono-, Di- und Trichloroessigsäure angewandt. Ein Reaktionsmechanismus des Zerfalls wurde festgelegt; er soll formelmäßig angeführt werden:



Metalddehyd soll ein Dimeres mit ausgeprägtem Assoziationsvermögen sein². Durch Einwirkung von HCl oder Schwefelsäure auf das Acetal des *Mono-chloracetaldehyds* gelangt man zu einem kristallisierten Produkt, das einen F. von 87—87,5° aufweist. Es dürfte sich um das Trimere handeln. Durch Destillation wird es in die monomere Form aufgespalten³. Unter besonderen Bedingungen läßt sich auch die Bildung eines amorphen Produktes erreichen.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf *Dichloracetaldehyd* führt zur Bildung einer amorphen Masse

(F. 129—130°), die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Essigsäure jedoch löslich ist⁴. Genaue Angaben fehlen.

Propionaldehyd oder *Propanal* kann nach den

Angaben von ORNDORFF⁵ mittels HCl in die *meta*- und *para*-Form übergeführt werden.

n-Butyraldehyd oder *n-Butanal*. Am *n*-Butyraldehyd wurde die Sauerstoffabsorption und Polymerisationsfähigkeit bei hohen Drucken untersucht und dabei ein Zusammenhang festgestellt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 11 fest-

Tabelle 11.

Sauerstoffabsorption in ccm je 100 ccm Aldehyd	Reaktionsdauer in Stunden	Polymerisation in 24 Stunden bei 1200 at führt zu folgenden Polymeren:
0	0	0
12,6	50	sehr viscoses Produkt
73	145	dicke Paste
94	170	weiches, festes Produkt

¹ BELL, LIDWELL, VAUGHAN-JACKSON: J. chem. Soc. [London] 1936, 1792; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 143, 377 (1934). — BELL, BURNETT: Trans. Faraday Soc. 33, 355 (1937).

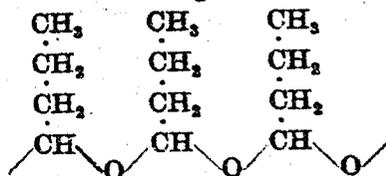
² Vgl. z. B. HANTZSCH, OECHSLIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4341 (1907).

³ NATTERER: Mh. Chem. 3, 461 (1882).

⁴ JACOBSEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 87 (1875). — Vgl. auch PATERNO: Liebigs Ann. Chem. 149, 371 (1869).

⁵ Amer. Chem. J. 12, 353 (1890). — Vgl. auch BUCKLER: J. chem. Soc. [London] 1937, 1036.

gehalten. Die Polymerisationsfähigkeit geht somit mit der Sauerstoffabsorption *parallel*. Durch längeres Erhitzen des mit Sauerstoff behandelten Aldehyds *sinkt* die Polymerisationsfähigkeit, und man beobachtet das Entweichen von Sauerstoff. Das durch Polymerisation erhaltene jeweilige Produkt geht beim Stehen an der Luft allmählich in das Monomere über¹. Die wahrscheinliche Struktur des Polymeren wird von den Verfassern folgendermaßen angenommen:



Durch Vorbehandlung mit Ozon erhält man bei der *Hochdruckpolymerisation* aus dem Monomeren in quantitativer Ausbeute eine harte, unelastische Masse. Ihre Struktur soll ähnlich der von Trioxymethylen sein. Redestillierter Aldehyd gibt *ohne* Ozonbehandlung unter gleichen Bedingungen (12000 at, 25 Stunden) eine alkohollösliche, käseartige Masse².

Die *Depolymerisation* des mit Sauerstoff oder Peroxyden behandelten und durch anschließende *Hochdruckpolymerisation* erhaltenen Stoffes scheint durch Säuren begünstigt zu werden, während *Pyridin* als Verzögerer wirkt².

Butylchloral, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$, wird durch Schwefelsäure, *nicht* aber durch *HCl* in das Trimere verwandelt, das in zwei isomeren Formen auftritt³. *Pyridin* soll den gleichen Vorgang katalytisch beeinflussen⁴.

So wie *n*-Butyraldehyd verhält sich auch der *n*-Valeraldehyd oder *n*-Pentanal bei der *Hochdruckpolymerisation* unter dem katalytischen Einfluß von Sauerstoff⁵.

Isovaleraldehyd oder *2-Methylbutanal* kann nach den vorliegenden Angaben mittels *HCl* zur Polymerisation angeregt werden⁶. Unter gleichen Bedingungen wird dieser Vorgang auch beim *Methyläthylacetaldehyd* oder *1-Methylbutanal* beobachtet⁷. In beiden Fällen dürfte es sich um trimere Produkte handeln.

Auf *n*-Heptanal wirken sowohl Sauerstoff als auch Säuren polymerisationsbeschleunigend⁸. Einen ähnlichen Effekt üben Schwefelsäure auf *n*-Nonanal⁹ und *n*-Undecanal¹⁰ aus. Nach BAGARD¹¹ soll neben Halogenwasserstoff auch freies Halogen die Polymerisation von *n*-Decanal katalytisch beeinflussen.

Glykolaldehyd dimerisiert *spontan*. Eine Aufspaltung des dimeren Produktes begünstigen sowohl H- als auch OH-Ionen, wie BELL und HIRST¹² nachweisen konnten.

A³-Tetrahydrobenzaldehyd wird bei Zusatz von verdünnten Mineralsäuren und Schütteln nach einigen Stunden in das Trimere verwandelt¹³. In farblosen Krystallen vom F. 202—203 wird das Trimere des *Hexahydrobenzaldehyds* durch Einwirkung von Schwefelsäure erhalten¹⁴.

Das mit 10proz. Kalilauge erhältliche Dimere des *Phenylacetaldehyds* dürfte

¹ CONANT, PETERSON: J. Amer. chem. Soc. 54, 628 (1932). — BRIDGMAN, CONANT: Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 15, 680 (1929). — Siehe S. 320.

² CONANT, TONCHBERG: J. Amer. chem. Soc. 52, 1668 (1930).

³ CHATTAWAY, KELLETT: J. chem. Soc. [London] 1928, 2709. — Siehe Thioaldehyde, S. 403.

⁴ BÖESEKEN, SCHIMMEL: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 32, 112 (1913).

⁵ CONANT, PETERSON: l. c.

⁶ FRANKE, WOZELKA: Mh. Chem. 38, 351 (1912).

⁷ NEUSTÄDTER: Mh. Chem. 27, 897 (1906).

⁸ WHITBY, CROZIER: Canad. J. Res. 6, 203 (1932). — THOMPSON, BURK: J. Amer. chem. Soc. 57, 711 (1935). — FRANKE, WOZELKA: Mh. Chem. 38, 351 (1912).

⁹ BAGARD: Bull. Soc. chim. France (4) 1, 346 (1907).

¹⁰ BLAISE, GUÉRIN: Bull. Soc. chim. France (3) 29, 1203 (1903).

¹¹ Bull. Soc. chim. France (4) 1, 346 (1907).

¹² J. Chem. Soc. [London] 1929, 1777.

¹³ BERLIN, SCHERLIN: Chem. Zbl. 1939 I, 1970.

¹⁴ WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 347, 336 (1906).

wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt darstellen¹, während mit Schwefelsäure ein echtes Polymeres (Trimeres) gewonnen werden kann².

Die Depolymerisation des dimeren *Dioxyacetons*³ erfolgt ebenso wie die des dimeren Glykolaldehyds unter dem Einfluß von H- und OH-Ionen⁴, wie genaue kinetische Messungen bezeugen.

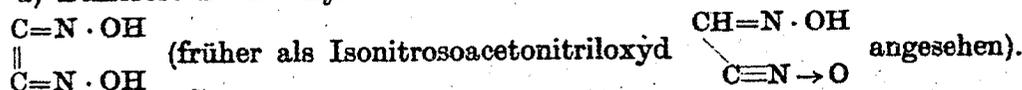
Als abschließendes Ergebnis kann man stets bei Aldehyden die katalytische Wirksamkeit von H-Ionen als Polymerisationsbeschleuniger erkennen.

III. Die C=N-Bindung.

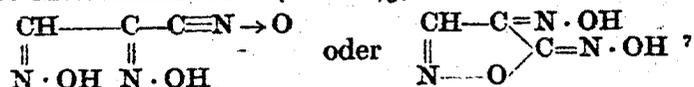
Die für die Azomethingruppe charakteristische Atomverkettung C=N— zeigt ein ausgeprägtes Polymerisationsvermögen, wie aus dem Verhalten der durch Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Aminen erhältlichen Produkten hervorgeht (siehe Polykondensation).

Der einfachste Vertreter in dieser Reihe von Verbindungen ist das Formaldoxim $\text{CH}_2=\text{NOH}$, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur polymerisiert⁵. Formalhydrazin $\text{CH}_2=\text{N} \cdot \text{NH}_2$ existiert überhaupt nur als polymeres Produkt. Ein weiterer Vertreter in dieser Gruppe ist die *Knallsäure*, $\text{C}=\text{N} \cdot \text{OH}$. Es lassen sich bei der Einwirkung von Säuren (*ausgenommen HCl*, da chemische Umsetzung eintritt) folgende Produkte isolieren⁶:

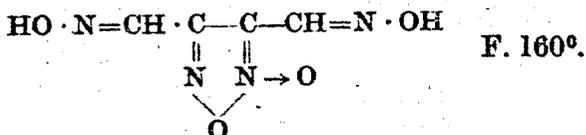
a) Dimeres: Dicarbonyldioxim



b) Trimeres: Metafulminsäure $(\text{CNOH})_3$, wahrscheinliche Struktur:



c) Tetrameres: Isocyanilsäure



Es wurden Messungen von 0,4-molaren Lösungen der *Knallsäure* bei 0° mit Schwefelsäure und Salpetersäure (0,025, 0,05, 0,15 und 2 n) vorgenommen und hierbei festgestellt, daß

a) die Säuren in ihrer Wirkung vollkommen *gleich* sind,

b) in *stark saurer* Lösung vorwiegend Dimeres bzw. Tetrameres und in *schwach mineralsaurer* oder neutraler Lösung nur Trimeres gebildet wird.

IV. Die C=S-Bindung.

1. Thioaldehyde.

Die monomeren Formen der Thioaldehyde sind frei *nicht* beständig und verwandeln sich sofort in die Trimeren cyclischer Natur, die ähnlich wie die Paraldehyde gebaut sind.

¹ STOBBE, LIPPOLD: J. prakt. Chem. (2) 90, 284 (1914).

² MÜLLER: Helv. chim. Acta 17, 1231 (1934).

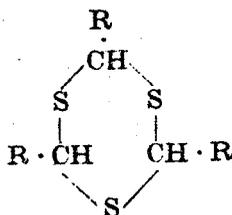
³ STRAIN, DOBE: J. Amer. chem. Soc. 56, 2649 (1934).

⁴ BELL, BAUGHAN: J. chem. Soc. [London] 1937, 1947.

⁵ DUNSTAN, BOSSI: J. chem. Soc. [London] 73, 353 (1898). — SCHOLL: Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 575 (1891).

⁶ SENNEWALD, BIRKENBACH: Liebigs Ann. Chem. 520, 201 (1935); 512, 45 (1934). — Vgl. auch WIELAND: Liebigs Ann. Chem. 444, 20 (1925); 476, 42, 54 (1929).

⁷ Siehe Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 1346 (1909).



Allgemein erhält man die trimeren Produkte durch Kondensation des entsprechenden Aldehyds mit Schwefelwasserstoff und HCl-Gas.

Bekannt sind:

*Trithioformaldehyd (Trithiomethylen)*¹; *Trithioacetaldehyd* (zwei Formen)²; *Trithiobenzaldehyd* (zwei Formen)³; *Trithioanisaldehyd* (zwei Formen)³; *Trithiomethylsalicylaldehyd* (zwei Formen)³; *Trithioisobutylsalicylaldehyd* (zwei Formen)³; *Trithio-2-thiophenaldehyd* (zwei Formen)⁴ und *Trithiozimtaldehyd* (zwei Formen)⁵.

Sämtliche Trithioaldehyde sind farblose und geruchlose Substanzen und kommen stets in *zwei* stereoisomeren Formen vor⁵.

Obwohl der Zusammentritt nach dem Reaktionsbild nach Art einer Kondensation erfolgt, wurde aus Gründen der Einteilung nach den monomeren Formen der polymerisationsfähigen Stoffe dieser Abschnitt an dieser Stelle eingesetzt.

2. Thioketone.

Ebenso wie die Thioaldehyde sind die einfachen Formen nicht beständig, sondern erscheinen in der trimeren Form als farblose, geruchlose und gut krystallisierte Substanzen. Ihre Herstellung erfolgt gleichfalls durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und HCl-Gas auf das entsprechende Keton. Im Gegensatz zu den Thioaldehyden liegen die Thioketone als trimere Form nur *einfach* vor.

Bekannt sind:

*Trithioacetophenon*⁶; *Trithiocyclopentanon*⁷; *Trithiocyclohexanon*⁷, *Trithio-p-methylcyclohexanon*⁷ und *Trithio-m-methylcyclohexanon*⁷.

B. Die einfache Dreifachbindung.

I. Die Acetylenbindung.

Acetylen als besonders ungesättigte Verbindung vermag bei der Einwirkung von Wärme (600—700°) an Kontaktflächen in Benzol und dessen Homologen überzugehen („Pyrokondensation“); es kommt dabei als primäre Reaktion stets eine Trimerisierung zustande. Bei Anwendung von bestimmten Katalysatoren beobachtet man dagegen die Bildung von höhermolekularen Produkten („Cupren“), wobei Zersetzungserscheinungen den Reaktionsmechanismus sehr verwickelt gestalten. Bei *niederer* Temperatur und Verwendung von komplexen Cuproionen läßt sich Acetylen in kettenförmig gebaute, niedere Polymere umwandeln. Schematisch stellt sich also die Acetylenpolymerisation folgendermaßen dar:

¹ Existiert nur in einer Form. — WOHL: Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 2345 (1886). — BAUMANN, FROMM: Ebenda 24, 1457 (1891).

² BAUMANN, FROMM: Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2600 (1889); 24, 1457 (1891). — KLINGER: Ebenda 32, 2194 (1899).

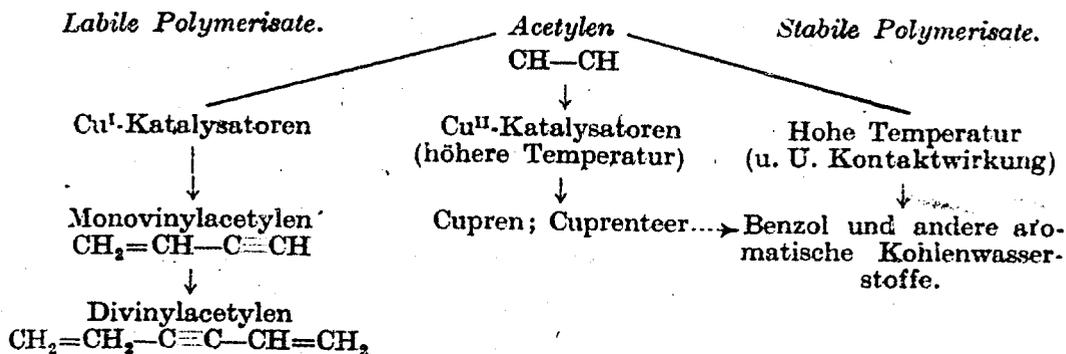
³ BAUMANN, FROMM: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 1431 (1891).

⁴ STEINKOPFF, JAKOB: Liebigs Ann. Chem. 501, 190 (1933).

⁵ Siehe Fußnote 3, und FROMM, SCHULTIS: Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 937 (1923).

⁶ Existiert nur in einer Form. — BAUMANN, FROMM: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 895, 901 (1895).

⁷ FROMM: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2090 (1927).



Die *Alkylderivate* des Acetylen unterliegen sonderbarerweise weniger leicht polymerisierenden Einflüssen, im Gegensatz zu den einfachen *Halogenderivaten*, die äußerst leicht polymerisieren. Völlig halogenierte Acetylene zeigen keine merkliche Polymerisationsneigung.

1. Lineare Polymerisation des Acetylen.

Die grundlegende Arbeit darüber stammt von NIEUWLAND und Mitarbeitern¹ aus dem Jahre 1931; sie führen die Polymerisation folgendermaßen aus:

In einem 2-Liter-Rundkolben werden 1000 g Cu_2Cl_2 , 390 g NH_4Cl , 100 g Cu-Pulver und 30 g HCl (37 %) mit 425 g Wasser vermennt. Die Mischung, welche noch ungelöste Salze enthält, wird vor Luftzutritt geschützt und 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bis die grüne Cu^{II} -salzfarbe verschwunden ist. Dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Waschen mit H_2O , H_2SO_4 und Natriumhyposulfit (oder Pyrogallol) gereinigtes Acetylen unter Schütteln und etwas Überdruck eingeleitet, bis die Absorption praktisch aufhört. Der Katalysator erwärmt sich (doch Sorge man dafür, daß die Temperatur nicht über 50° steigt!) und nimmt mit der Zeit eine gelbe Farbe an. Insgesamt werden 100 g (etwa 85 Liter) Acetylen aufgenommen.

Man läßt 5—7 Tage stehen und destilliert durch direktes Erhitzen der Lösung auf $100\text{—}110^\circ$ (Badtemperatur nicht höher als 180° !) so lange ab, bis nur noch Wasser übergeht. Die untere Schicht des Destillats wird abgetrennt und zur nunmehr rotbraunen Katalysatorlösung, die wieder verwendungsfähig ist, zurückgegossen. Die obere, ölige Schicht — ein Gemisch von Divinylacetylen und Tetrameren mit Spuren chlorhaltiger Produkte — wird über Natriumsulfat getrocknet und am Wasserbad im Vakuum abdestilliert:

Divinyl-acetylen, Kp. $83,5^\circ$ Ausbeute 70—80 % d. Th.
Tetrameres (1,5,7-Octatrien-3-in), Kp. $40^\circ/20\text{ mm}$ Ausbeute 10 % d. Th.

Das entstandene Divinylacetylen absorbiert aus der Luft sehr rasch Sauerstoff unter Bildung *explosiver Peroxyde* und ist daher sehr gefährlich zu handhaben! Beim Stehen bei Raumtemperatur oder beim Erhitzen erhält man ein explosives Gel oder Harz. Am besten wird Divinylacetylen daher erst kurz vor seiner Verwendung aus der Katalysatorlösung herausdestilliert. Beim Erhitzen in einer inerten Gasatmosphäre erhält man ein stabiles hartes Harz, das in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist².

Während auf die eben geschilderte Weise hauptsächlich Divinylacetylen entsteht, erhält man etwa gleiche Mengen *Mono-* und *Di-*vinylacetylen, wenn man durch eine ähnlich zusammengesetzte Katalysatorlösung bei 65° Acetylen hindurchleitet³. Da Monovinylacetylen ein technisch wichtiges Zwischenprodukt

¹ NIEUWLAND, CALCOT, DOWNING, CARTER: J. Amer. chem. Soc. 53, 4196 (1931).

² Amer. P. 1812541, 1812544, 1812849.

³ SHAWORONKO: Chem. Zbl. 1937 I, 1668. — ZÜRICH: Ebenda 1937 II, 2755. — ZÜRICH, JEFREMOWA, BARTASCHEW, JAFU: Ebenda 1936 II, 3785; Caoutchouc and Rubber (russ.) 1937, Nr. 3, 3.

zur Herstellung von Kautschuksorten (Neopren, Dupren, Sowpren, auch Buna) ist, liegen über seine Herstellung eine große Anzahl von Patentvorschriften vor¹. Ein Teil davon² befaßt sich mit Variationen des Katalysators.

So zeigt Kupferchlorid die größte Aktivität, während die Salze der anderen Halogene weniger wirksam sind. Statt NH_4Cl können auch andere Ammonsalze oder Salze tertiärer Amine verwandt werden, die jedoch mit Cuprosalzen keine unlöslichen Additions- oder Komplexverbindungen bilden dürfen. Weiter finden sich auch feste Katalysatoren, die eine Cuproverbindung und ein Ammonsalz auf Trägerstoffen niedergeschlagen enthalten, Verwendung. Durch Zusätze von Dispersionsstabilisatoren (Pectine) läßt sich die Ausbeute an Polymerisationsprodukten erhöhen.

Mit dem Mechanismus der Acetylenpolymerisation befassen sich SCHMITZ und SCHUMACHER³. Sie untersuchen vor allem den Einfluß von Druck, Temperatur und Katalysatorkonzentration auf das Mengenverhältnis der entstehenden Reaktionsprodukte sowie auf die Gesamtausbeute. Sie schließen aus ihren Versuchen, daß in der Lösung mindestens zwei verschiedene Acetylenkomplexe mit verschiedenem Cu_2Cl_2 -Gehalt im Gleichgewicht vorhanden sind, von denen der kupferreichere die Polymerisation bewirkt.

2. Sonstige Isopolymerisationen des Acetylens.

Ganz anders verläuft die Polymerisation des Acetylens, wenn metallisches Kupfer oder Kupferoxyde als Katalysatoren Verwendung finden. So erhält man beim Überleiten von Acetylen bei 250—300° über fein verteiltes Kupfer Cupren neben dem sogenannten Cuprenteer⁴. Cupren stellt eine unschmelzbare, braune, korkähnliche Masse dar, über deren Struktur nur wenig Anhaltspunkte vorhanden sind. KAUFMAN und SCHNEIDER⁵ konnten bei der Oxydation Benzoesäure, Mellithsäure und Stoffe mit Naphthalingerüst nachweisen, wodurch der aromatische Charakter sichergestellt ist. Der Cuprenteer ist kompliziert zusammengesetzt; nachgewiesen wurden folgende Produkte: niedrig siedende Paraffine, Hexene und Heptene; Benzol (11%), Toluol, Äthylbenzol und Xylole (4%); Trimethylbenzole, Äthylmethylbenzole und Propylbenzole (3%); Styrol (2%)⁶ und Methylstyrole; Naphthalin und Homologe; Azulene⁷; Anthracen. Bei der Destillation des Cuprenteers treten oft plötzliche Polymerisationserscheinungen auf⁵.

Ähnliche Ergebnisse liefert die Polymerisation mit Cu_2O , CuO und $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ⁵. CALHOUN⁸ untersuchte die Geschwindigkeit der Cuprenbildung unter dem Einfluß von Kupferoxyd bei Temperaturen von 230—330°. Diese steigt nach einer Induktionsperiode rasch bis zu einem Maximum an und fällt dann langsam ab. Mit steigender Temperatur wird die Induktionsperiode länger und die Maximal-

¹ F.P. 792642, 792917, 823332, 829617; E.P. 445358, 479477; Amer.P. 2048838, 2191068, 2202919; Schwz.P. 206175. — Siehe auch HUBUKAWA: J. electrochem. Assoc. Japan 7, Nr 11, 2 (1939).

² E.P. 438548; F.P. 792642, 798309, 797642; Amer.P. 2200057.

³ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 503 (1939).

⁴ SABATIER, SENDERENS: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 180, 250 (1900); Bull. Soc. chim. France (3) 25, 878 (1901). — MAILHE: Chemiker-Ztg. 82, 244 (1908). — WOHL: Z. angew. Chem. 85, 593 (1922). — SCHLÄPFER, STAPFER: Helv. chim. Acta 9, 185 (1924). — SCHLÄPFER, BRUNNEB: Ebenda 15, 1125, 1134 (1930). — CLEMO, McQUILLEN: J. chem. Soc. [London] 1935, 851.

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 270 (1922) 56, 1625 (1923).

⁶ Vgl. z. B. J. Amer. chem. Soc. 56, 1625 (1934).

⁷ BRILSTEIN: Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl., zweites Erg.-Werk Bd. 1, S. 221. Berlin 1941.

⁸ Canad. J. Res., Sect. B 15, 208 (1937).

geschwindigkeit größer; bei 330° nimmt die Reaktion einen explosiven Charakter an. Die Polymerisationswärme beträgt 61—70 kcal je Mol C_2H_2 .

Aktivkohle¹ wirkt auf Acetylen erst bei höherer Temperatur ein. Bei 600 bis 650° entsteht ein Acetyleneer, der hauptsächlich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Xylol, Styrol, Inden, Naphthalin, Fluoren, Anthracen usw.) besteht. Cuprenbildung tritt unter diesen Bedingungen nicht ein. Platinasbest soll eine Umwandlung des Acetylens in Aromaten mit bis zu 50proz. Ausbeute ermöglichen². Werden Platin-, Kobalt- und Nickelkontakte verwendet, so beobachtet man schon bei Temperaturen ab 180° eine merkliche Bildung von Benzolkohlenwasserstoffen³. Nach PETERS und NEUMANN⁴ wirken mit Eisen und Nickel behaftete Kieselgelkontakte erst ab 250° polymerisierend. Nach CHIKO und FUJIO¹ ist bei Verwendung von Metallröhren die Zersetzung stärker als die Polymerisation. Wasserdampfzusatz erhöht nach BERL¹ die Ausbeute wesentlich.

Leitet man ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff über eisenhaltige Tierkohle (2,5% Fe), so findet sonderbarerweise keine Hydrierung statt, sondern man erhält ein hellbraun gefärbtes, aromatisches Produkt⁵. Ob die eigentliche Polymerisation erst nach der Entgasung des Adsorbens (400°) erfolgt, ist nicht genau feststellbar.

Unterwirft man ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff bei einem Druck

von 20—25 Atm. und verschiedenen Temperaturen einer Polymerisation über einem Nickelkatalysator, so erhält man ein Kohlenwasserstoffgemisch, das hauptsächlich aus Olefinen (besonders Hexenen und Isohexenen) besteht⁶. Die Hydrolympolymerisation führt also hier zu stärker hydrierten Produkten als diejenige des Äthylens.

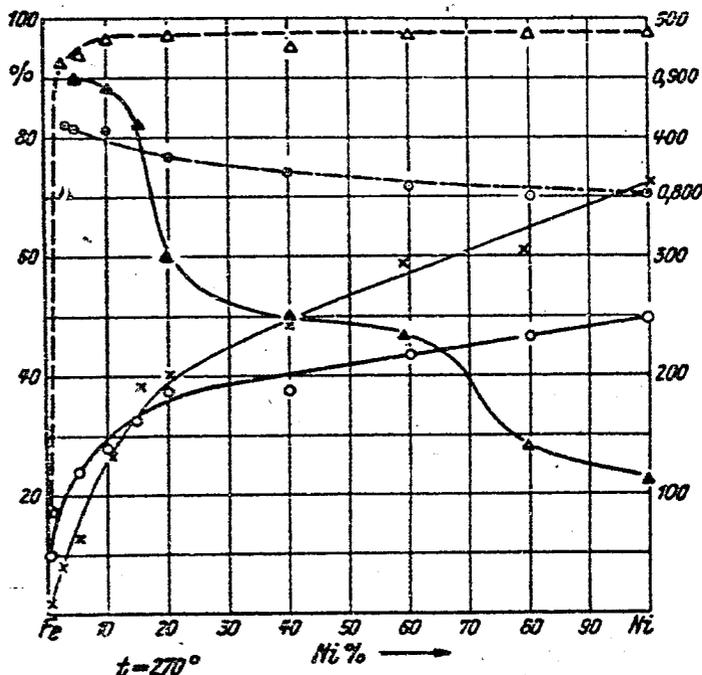


Abb. 2. Darstellung des Katalysators: Aus einer Nitratlösung (0,1 g Metall in 1 ccm Lösung) wird durch 0,1 bis 0,5 n K_2CO_3 die Fällung der Hydroxyde bei Zimmertemperatur vorgenommen und mit 100 ccm Wasser je 3 g Katalysator gewaschen. Die Reduktion erfolgt bei 400° im Wasserstoffstrom.

- Wasserstoffverbrauch (%).
- △— Reagiertes Acetylen (%).
- x— Ausbeute an Äthan (%).
- Dichte des flüssigen Produktes d^2 .
- ▲— Ausbeute an flüssigem Produkt in $cm^3/m^3 C_2H_2$.

¹ ZELINSKY, KASANSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 264 (1924). — CHIKO, FUJIO: Chem. Zbl. 1923 I, 2244. — IKI, OGURA: J. Soc. chem. Ind. Japan 80, 461 (1927). — BERL, KAUFMANN: Z. angew. Chem. 44, 259 (1931).

² ZELINSKY, KASANSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 264 (1924).

³ MOISSAN, MOUREU: Bull. Soc. chim. France (3) 15, 1297 (1896). — SARATIER, SENDERENS: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 181, 187 (1900).

⁴ Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 11, 423 (1934).

⁵ CLAR: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 379 (1937).

⁶ PETROW, ANCUS: Chem. Zbl. 1936 I, 1206.

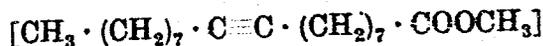
Ein gleiches Gemisch im Verhältnis 1:4 ergibt bei der Behandlung mit einem Eisen-Nickel-Kieselgur-Katalysator (95:5:1000) bei 270° maximal 455,6 ccm flüssige Polymere je cbm Acetylen. Aus vorstehender Abb. 2 können die Ausbeuten und reagierenden Stoffmengen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Katalysators abgelesen werden¹.

Aluminiumchlorid² absorbiert Acetylen in merklichem Maße. Dabei entstehen dunkel bis schwarz gefärbte feste Produkte, die unter Umständen Polymere des Acetylens enthalten können. Bei Anwesenheit von Verdünnungsmitteln können flüssige Produkte erhalten werden. Weitere Versuche zur Polymerisation von Acetylen werden in der Literatur erwähnt³.

Über eine besondere dimere Form des Acetylens (Chloren) berichten MIGNONAC und DITZ⁴, wobei katalytische Einflüsse bei der Entstehung derselben nicht ausgeschlossen sind.

3. Polymerisation der Acetylenhomologen.

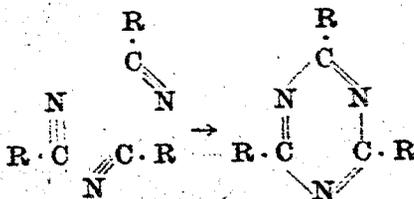
Methyl- und *Dimethyl-acetylen* lassen sich durch siebenstündige Behandlung mit α -Strahlen zu schwach gefärbten, viscosen Flüssigkeiten polymerisieren⁵. Beim Schütteln mit Schwefelsäure erfolgt dagegen beim *Dimethylacetylen* Trimerisierung zum Hexamethylbenzol⁶. Ebenso ließ sich *Valerylen* (Gemisch von Pentin-2 und Isopropylacetylen) zu Dimeren (Kp. 175—177°) und Trimeren (Kp. 265—275°), neben wenig höheren Kohlenwasserstoffen, polymerisieren⁷. Auf die Wärmepolymerisation von *Stearolsäuremethylester*



scheint Sauerstoff von Einfluß zu sein⁸.

II. Die $\text{C} \equiv \text{N}$ -Bindung.

Diese Atomgruppierung zeigt ein vielfach *schwächeres* Polymerisationsvermögen als die Acetylenbindung. Die Polymerisation beschränkt sich hauptsächlich auf Di- und Trimerisierung. In zahlreichen Fällen entstehen trimere Polymerisationsprodukte unter Bildung eines symmetrischen Triazinderivates (Aufrichten der Dreifachbindung).



¹ AMEMIYA: J. Soc. chem. Ind., Japan, Suppl. Bind. 42, 329B (1939).

² BAUD: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 130, 1319 (1900); Ann. Chimie (8) 1, 8 (1904).

— HUNTER, YOHE: J. Amer. chem. Soc. 55, 1248 (1933). — Siehe auch F. P. 716882.

³ Photosensibilisierte Polymerisation durch *Aceton*: TAYLOR, JUNGERS: Trans. Faraday Soc. 33, 1353 (1937); durch *Äthyljodid*: JORRIS, JUNGERS: Chem. Zbl. 1938 II, 678. — Polymerisation durch α -Strahlen zu einem gelbweißen Pulver oder cuprenähnlichen Produkten: ROSENBLUM: J. phys. Chem. 38, 683 (1934); 41, 469, 651 (1937). — LIND, BARDWELL, PERRY: J. Amer. chem. Soc. 48, 1556 (1926). —

LIND, JUNGERS, SCHIFFLETT (Deuteroacetylen): Ebenda 57, 1032 (1935). — MUND, KOCH: Bull. Soc. chim. Belgique 34, 241 (1925). — MUND, VELGHE, DEVOS, VANPRE: Ebenda 48, 269 (1939).

⁴ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199, 367 (1934).

⁵ HEISIG: J. Amer. chem. Soc. 53, 3245 (1931).

⁶ ALMEDINGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 2073 (1881); J. russ. physik.-chem. Ges. 13, 392 (1881).

⁷ REBOUL: Liebigs Ann. Chem. 143, 372 (1867); 131, 238 (1864). — Über die Wirkung von 20—30 proz. Schwefelsäure auf verschiedene Acetylene siehe ferner FAVORSKY: J. prakt. Chem. 38, 382 (1898).

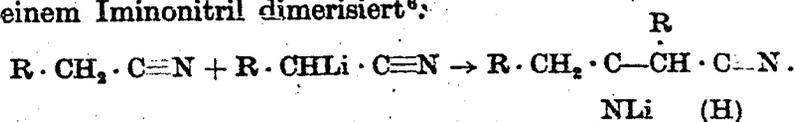
⁸ KINO: Chem. Zbl. 1936 I, 2531; 1935 II, 38.

Eine derartige Polymerisation verläuft jedoch nur, wenn wie bei den Halogencyanen, Cyanameisensäureestern, Benzonitril, Trichlor- und Tribromacetonitril und den Thiocyanensäureestern an dem mit der Cyangruppe verbundenem C-Atom kein freies H-Atom aufscheint.

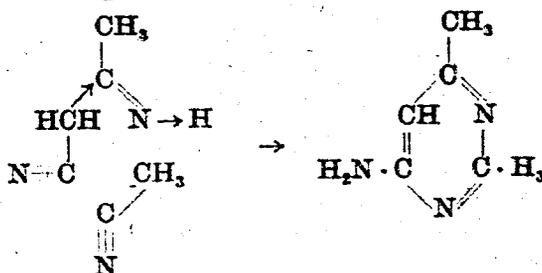
Blausäure. Die Einwirkung von Alkali auf wässrige Lösungen von Cyanwasserstoff führt zur Bildung amorpher, braun gefärbter Produkte neben dem trimeren Aminomalonitril¹. Bemerkenswerterweise führt die Einwirkung von α -Strahlen zu schwarz gefärbten, festen Produkten².

Chlorcyan und **Bromcyan** lassen sich bei der Behandlung mit verdünnten Lösungen von Mineralsäure trimerisieren, es entsteht Cyanurchlorid³ bzw. Cyanurbromid⁴. Die Einwirkung von AlCl_3 (in CS_2) begünstigt gleichfalls die Bildung des Trimeren aus Bromcyan⁵. Es dürfte sich im letzten Falle um die Bildung von Spuren freier Säure (durch Anwesenheit von Wasser) handeln.

Nitrile. Acetonitril wird unter dem Einfluß der Li-Verbindungen sekundärer Amine zu einem Iminonitril dimerisiert⁶:



Eine ähnliche Reaktion hat schon WEDDIGE⁷ bei der Einwirkung von Natrium feststellen können. Mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung verwandelt sich das Acetonitril in ein Aminopyridin (Protonenablösung aus einer Methylgruppe⁸).



Die **Trihalogenacetonitrile** lassen sich durch Spuren von HCl bzw. HBr trimerisieren. Beim **Trichloracetonitril** zeigt HBr eine stärkere Wirkung als HCl , und man erhält in guter Ausbeute Perchlortrimethylcyanidin vom F. 96° , während beim **Tribromacetonitril** (Trimeres, F. 129°) sonderbarerweise HBr sich kaum als Aktivator bewährt¹⁰. Das α, α' -**Dichlorpropionitril** zeigt bei der Einwirkung von HCl die Tendenz sowohl ein Dimeres (F. 130°) als auch Trimeres (F. $73\text{—}74^\circ$) zu bilden¹¹, wobei aber in Frage gestellt werden muß, ob das erste Produkt dimeren Charakter besitzt. *n*-**Butyronitril** läßt sich ebenso wie Acetonitril durch Lithiumaminverbindung in ein Dimeres überführen¹² (siehe Kapitel ADICKES und DU MONT 2. Bandhälfte S. 344).

¹ WIPPERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 768 (1874) und BEILSTEIN: Handbuch Bd. 2, S. 89. ² LIND, BARDWELL, PERRY: J. Amer. chem. Soc. 48, 1556 (1926).

³ DIELS: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 693 (1899); J. prakt. Chem. (2) 79, 128 (1909). — Die Polymerisation mittels Chlor beschreibt WURTZ: Liebigs Ann. Chem. 79, 285 (1851).

⁴ MEYER, NÄBE: J. prakt. Chem. (2) 82, 531 (1909). — PONOMAREW: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 3262 (1885). — HANTZSCH, MAI: Ebenda 28, 2471 (1895).

⁵ SCHOLL, NOERR: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 1054 (1900).

⁶ ZIEGLER und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. 504, 94, 101 (1933).

⁷ J. prakt. Chem. 88, 76 (1886). ⁸ MEYER: J. prakt. Chem. 89, 156 (1889).

⁹ Siehe Fußnote 7 und TSCHERWEN, IWANOFF: J. prakt. Chem. 44, 160 (1891).

¹⁰ BROCHE: J. prakt. Chem. 50, 97 (1894).

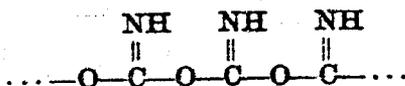
¹¹ TRÖGER: J. prakt. Chem. 46, 353 (1892).

¹² ZIEGLER und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. 504, 94, 101 (1933).

Benzonitril wird durch kalte rauchende Schwefelsäure oder Aluminiumchlorid in das cyclische Trimer, Kyaphenin (F. 231°) umgewandelt¹.

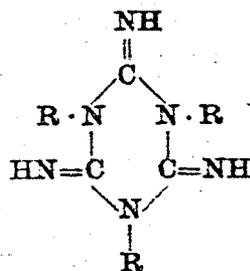
Cyanameisensäureester lassen sich mit Salzsäure oder Halogenen in gewohnter Weise zu den Trimeren cyclischen Charakters polymerisieren².

Cyansäure. Die unbeständige Cyansäure zeigt neben der üblichen Polymerisation zur Cyansäure noch eine andere, die zum Cyamelid führt, dessen Konstitution einem offenkettigen, linearen Hochpolymeren entspricht.

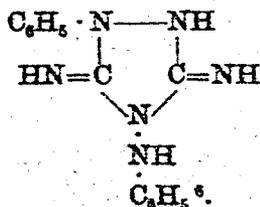


Cyansäure- und Thiocyansäurederivate. Durch die Einwirkung von Triäthylphosphin gelangt man zu den entsprechenden cyclischen Trimeren der Cyansäureester, während sich die Thiocyansäureester durch Säure leicht polymerisieren lassen³.

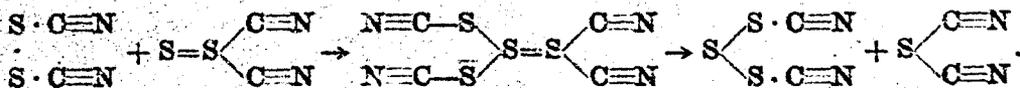
Cyanamide. Durch Basen schwachen Charakters wird *Cyanamid* in wässriger Lösung zum Dicyandiamid polymerisiert⁴, während Mineralsäuren eine Trimerisierung zu Melamin (Cyanuramid) herbeiführen⁵. *Alkylcyanamide* unterscheiden sich in ihrer Polymerisationsfähigkeit. Die *Monoalkylderivate* polymerisieren sich sehr leicht, auch ohne Einwirkung von Katalysatoren und geben die Trialkylisomelamine. Die Dialkylderivate hingegen besitzen keinerlei Polymerisationsfähigkeit, was auf Grund ihrer Struktur erklärlich erscheint.



Anilincyanamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$, wird unter der Einwirkung von Mineralsäuren sofort dimerisiert zu



Rhodane. Freies Rhodan polymerisiert sich in Lösung zu Schwefeldirhodanid und Schwefeldicyanid $\text{S}(\text{CN})_2$. Nach KAUFMANN⁷ soll folgende Reaktion dabei ablaufen:



¹ PINNER, KLEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 764 (1878). — SCHOLL, NOERR: Ebenda 33, 1052 (1900). ² WEDDIGE: J. prakt. Chem. 10, 208 (1874).

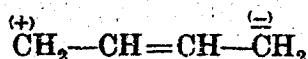
³ HOFMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 3, 269, 765 (1870); 4, 246 (1871); 18, 765, 2196 (1885); 25, 876 (1892).

⁴ HAAG: Liebigs Ann. Chem. 122, 23 (1862). — ULPIANI: Gazz. chim. ital. 38 II, 381, 398, 406. ⁵ WERNER: J. chem. Soc. [London] 107, 721 (1915).

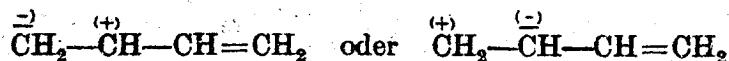
⁶ PONOMAREW: Gazz. chim. ital. 37 I, 617; 41 I, 54.

⁷ Arch. Pharmaz. 263, 692, 698 (1925).

d. h. statt des angeregten polarisierten Zustandes

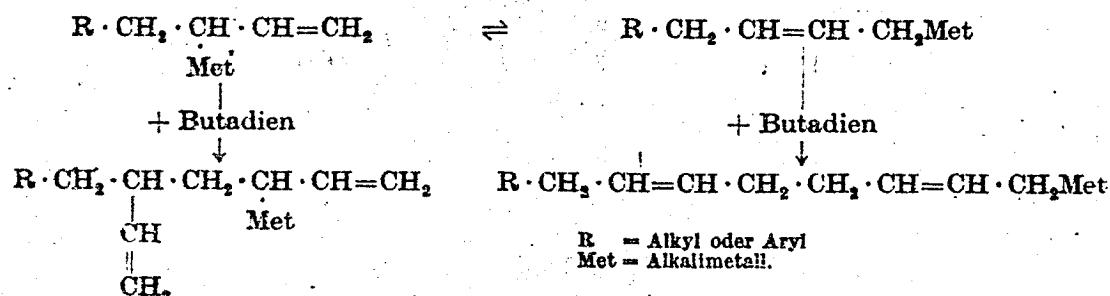


können noch folgende polare Grenzordnungen



(Mesomerie) in Erscheinung treten.

Eine Verzweigung kann sich zum ersten Male nur bei der Addition des zweiten Butadienmolekels ausbilden, was man leicht einsieht, wenn nach ZIEGLER man eine *Allyltautomerie* annimmt und die Fixierung des zweiten Butadienmolekels mit dem 1,2-Adduct vornimmt. Bei Zugabe weiterer Mengen Butadien (Überschuß) tritt die Tautomerie stets durch überwiegende 1,2-Addition in Erscheinung, während angeblich Spuren von Wasser die Adducte mehr unter Ausbildung von 1,4-Formen zur Reaktion zwingen sollen (die Emulsionspolymerisation führt auch fast nur zu linear gebauten Polymeren).



Die Gleichgewichte sind sehr komplizierter Natur, da die beiden Additionsmöglichkeiten nach 1,2 oder 1,4 energetisch ziemlich gleich günstig sind. Die experimentellen Schwierigkeiten sind ohne weiteres zu erkennen.

Eine Temperaturerhöhung begünstigt allgemein die 1,4-Addition (Isolierung von unverzweigten Paraffinen nach der Hydrierung), während eine Temperaturerniedrigung mehr zu Produkten mit 1,2-Addition (nach Hydrierung der Polymeren kann man 5,7-Diäthyl-dodecan und 5,7,9-Triäthyl-tetradecan nachweisen) führt; ein bisher allein dastehender Fall, wo nachgewiesen ist, daß die Reaktionstemperatur nicht nur die Geschwindigkeit der Polymerisation, sondern auch den Bau der Polymerisate maßgeblich beeinflusst¹. Keinen Einfluß auf den Bau der Polymeren zeigen nach den bisherigen Untersuchungen das Lösungsmittel, die Konzentration, die Geschwindigkeit des Zusatzes und die Art des Alkalimetalls, wohl aber die der Alkylverbindung. Aktiv erweisen sich nur Alkaliverbindungen gesättigter Kohlenwasserstoffe. Die Alkalimetalle besitzen andererseits einen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. So bewirkt z. B. Lithium mehr die Bildung niedermolekularer Produkte². Die eigentliche Polymerisation ist demnach eine rein *alkaliorganische Reaktion*³.

Grundsätzlich scheint damit das Problem der Lenkung der Dienpolymerisation durch Alkalimetalle oder Alkaliälyle gelöst.

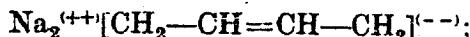
¹ ZIEGLER, GRIMM, WILLER: Liebigs Ann. Chem. 542, 90 (1939). — ZIEGLER, DERSCH, WOLLTHAN: Liebigs Ann. Chem. 511, 13, 29 (1934). — Siehe auch MAMONTOWA, ARKIN, MEDWEDEW: Einfluß der Metalloberfläche. Chem. Zbl. 1940 II, 1124, 1940 I, 691.

² ZIEGLER, JAKOB, WOLLTHAN, WENZ: Liebigs Ann. Chem. 511, 64 (1934).

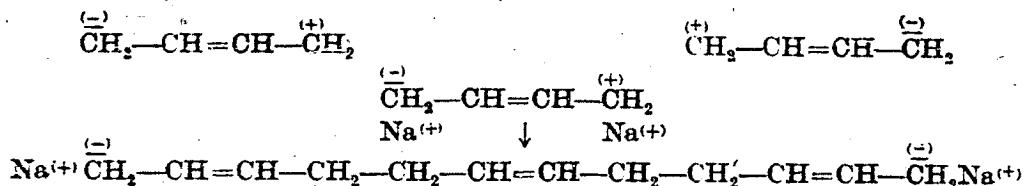
³ Vgl. ZIEGLER: Chemiker-Ztg. 62, 125 (1937) und die gegenteiligen Anschauungen (Radikalmechanismus) SCHULZ, WITTIG: Naturwiss. 22, 387 (1939). — GEE: Trans. Faraday Soc. 34, 712 (1938) und S. 106ff.

Über die Allyltautomerie und Reaktionen derartiger Systeme liegen ausreichende Untersuchungen vor¹. Im Gegensatz zu den durch Säuren oder Metallsalzen bei Dienen, so wie bei den einfachen Doppelbindungen, hervorgerufenen Ausbildung polarer Grenzanordnungen als katalytische Auslösung der Polymerisationsreaktion, wird die Alkalimetallpolymerisation durch Verschiebung der Mesomerie und Ausbildung entkoppelter Grenzanordnungen (gestörte oder angeregte Zustände polarer Natur) hervorgerufen².

Bei der Einwirkung von Natriummetall auf *Butadien* bildet sich die Dinatriumverbindung



an die Elektronenpaare der endständigen Kohlenstoffatome lagert sich das Butadien in einem angeregten Zustand an:



Könnte man durch geeignete Zusätze das Natrium der 1,4-Verbindung durch Wasserstoff ersetzen, so ließe sich in leicht zu bestimmenden Zeiträumen die Wachstumsreaktion unterbrechen, was tatsächlich ZIEGLER und JAKOB³ mit Hilfe von *Aminen* gelungen ist. Damit ist ein weiterer Beweis für das Wesen der Dienpolymerisation durch Alkalimetall als metallorganische Reaktion erbracht und gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, die Reaktion im gewünschten Stadium zu unterbrechen.

Wird die Polymerisation in Petroleum vorgenommen und das Natrium in emulgierter Form (durch Zusatz von Fettsäure) verwendet, so lassen sich damit in 3 Tagen fast quantitativ homogene Polymerisationsprodukte gewinnen⁴. Ein Kaliumgehalt des Natriumkatalysators soll die Polymerisation wesentlich beschleunigen, ebenso Spuren von Fe_2O_3 oder MgO ⁴.

Eine genaue Untersuchung des Polymerisationsverlaufes mit Na als Katalysator unter *Ausschluß* von *Sauerstoff*, der gleichfalls katalytische Wirkung ausübt, wurde von ABKIN und MEDWEDEW⁵ vorgenommen. Sowohl in gasförmiger als auch in flüssiger Phase können dabei Spuren von *Sauerstoff* als *Inhibitor* wirken. Auf die Möglichkeit eines Einflusses der Ausbildung der *Oberfläche* des Natriumkatalysators auf die Polymerisationsgeschwindigkeit (Aktivierung) wird hingewiesen, da Natrium in verschiedener Form einen wesentlichen Unterschied in seiner Wirkung aufweist. In der Technik finden sich daher die verschiedensten Bemühungen, den Natriumkatalysator durch geeignete äußere Form besonders aktiv zu gestalten, bzw. das Natrium mit *großer Oberfläche* anzuwenden.

¹ ZIEGLER und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. 511, 13 (1934); 542, 90 (1939).

² Nach EISTERT (Tautomerie und Mesomerie, S. 109. Stuttgart 1938) soll sich die Alkalimetallpolymerisation der Diene nach dem Prinzip der „Milieuabhängigkeit“ mesomeriebedingter Reaktionen abspielen. — Siehe weiter SCHLENK, BERGMANN: Liebigs Ann. Chem. 479, 63 (1930). — BERGMANN, WEISS: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1485 (1931). — ZIEGLER und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. 479, 154 (1930). — MÜLLER: Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 127ff. Berlin 1940.

³ Liebigs Ann. Chem. 511, 45 (1934).

⁴ TSCHAJANOW: Chem. Zbl. 1936 I, 905. — KRAWETZ: Ebenda.

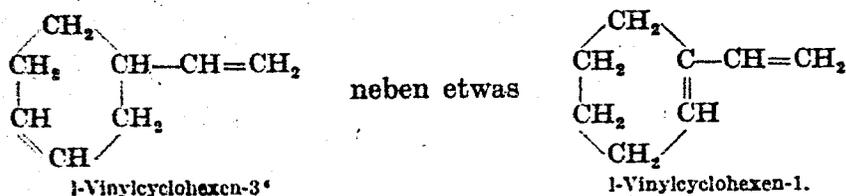
⁵ Chem. Zbl. 1940 I, 691; Trans. Faraday Soc. 32, 286 (1936). — Vgl. auch MAMONTOWA, ABKIN, MEDWEDEW: Ebenda 1940 II, 1124, sowie DANKOW, KRASNOBAJEW: Chem. Zbl. 1934 II, 10. — SELMANOW, SCHALNIKOW: Ebenda 1934 II, 1731.

Mit der katalytischen Wirkung von Sauerstoff, der — wie eben erwähnt, in Gegenwart von Natriummetall — als *Inhibitor* wirkt, unter Anwendung von hohen Drucken beschäftigt sich die Arbeit von STARKWEATHER¹. Läßt man bei 7000 at und 48° frisch destilliertes und einige Minuten an freier Luft gestandenes Butadien 46 Stunden lang reagieren, so erhält man in 95proz. Ausbeute ein kautschukähnliches Polymerisat mit plastischen Eigenschaften. Wahrscheinlich ist die katalytische Wirkung auf die Bildung eines aktiven Peroxydes durch *Autoxydation* zurückzuführen².

Auch Wasserstoffsperoxyd zeigt eine schwache katalytische Wirkung³.

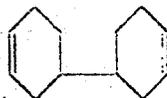
Von weiteren Polymerisationskatalysatoren werden in der Literatur Cu-Salze⁴ und Floridin⁵ erwähnt, aber ihre Wirkung nicht näher beschrieben.

Von Interesse ist die Beobachtung des Reaktionsverlaufes der *thermischen* Polymerisation. Entweder erfolgt eine „*substituierende*“ Addition unter Wasserstoffwanderung, ähnlich wie bei der Dimerisierung einfacher Äthylene, und es entstehen cyclisch gebaute Dimere, z. B.



oder es tritt die erwartete kettenartige Polymerisation ein.

Die Struktur des zweiten Produktes ist durch *Isomerisierung* des echten durch Diensynthese entstandenen Adductes zu erklären. Daß eine *echte Diensynthese* stattgefunden hat, erklärt sich auch aus der weiteren Anlagerung von Butadien, wenn ein *Inhibitor* der Kettenpolymerisation (Acetylendicarbonsäure) zugesetzt wird. Dadurch gelingt es, aus dem 1-Vinylcyclohexen-3 durch die Anlagerung eines weiteren Moleküls Butadien das 4,3,3'-Octahydrodiphenyl-



Kp. 230—232°, herzustellen⁷.

Man kann somit die Feststellung machen, daß bei *erhöhter* Temperatur eine *Diensynthese* in den Vordergrund tritt (vor allem bei Verwendung von Butadien allein) und rascher abläuft als die bei niedriger Temperatur durch Katalysen eintretende Polymerisation. Daher sind bei allen Polymerisationsprozessen der Diene — wie schon auf S. 412 eingehend behandelt — die *Temperaturbedingungen* genauestens zu beachten. Aus der Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeiten wäre abzuleiten, welcher der beiden Prozesse bei bestimmten Bedingungen überwiegt oder praktisch allein abläuft.

¹ J. Amer. chem. Soc. 56, 1870 (1934). — Vgl. auch KOBLJANSKI, PIOTROWSKI: Chem. Zbl. 1936 II, 1072.

² Siehe Oxyde der Diene, S. 466.

³ GEE, DAVIS, MELVILLE: Trans. Faraday Soc. 35, 1298 (1939).

⁴ INGOLD, WASSERMANN: Trans. Faraday Soc. 35, 1024 (1939).

⁵ LEBEDEW, FILONENKO: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 163 (1925).

⁶ Siehe HOFMANN, TANK: Z. angew. Chem. 25, 465 (1912). — LEBEDEW, SKAVONSKAJA: J. russ. physik.-chem. Ges. 43, 1124 (1911). — MOOR, STRIGALEWA, SCHILJAJEWA: Chem. Zbl. 1936 I, 2057. — F.P. 683284.

⁷ ALDER, RICKERT: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 373 (1938). — Siehe auch ALDER, STEIN: Angew. Chem. 50, 510, 516 (1937). — EISTERT: Mesomerie und Tautomerie, S. 109ff. Enke 1938.

Die soeben mitgeteilten Tatsachen erklären auch, warum bei der *Emulsionspolymerisation* in saurer Lösung und gemäßigter Temperatur die Bildung der Dimeren cyclischen Charakters vollkommen ausbleibt und eine echte Polymerisation unter *1,4-Verknüpfung* eintritt¹.

In diesem Zusammenhang ist es von besonderem Interesse, daß die Emulsions- und Alkalimetallpolymerisation mitunter *explosionsartig* ablaufen. Man erklärt diese Erscheinung durch das Auftreten freier Radikale (spontane Zersetzung von Produkten peroxydischen Charakters)².

b) Mischpolymerisate und technische Polymerisationen von Butadien-1,3.

Die technische Verwertung der *Butadienpolymerisate* hatte ein eingehendes Studium vor allem der *Mischpolymerisate* zur Folge. Die bei diesen Prozessen katalytisch wirksamen Einflüsse sind von ausschlaggebender Bedeutung für den Wert eines Verfahrens und für die Herstellung eines gebrauchsfähigen Endproduktes, wobei vor allem die Forderung nach einer genauen Kenntnis und Lenkung des Reaktionsvorganges — vor allem der Temperaturverhältnisse — erhoben wird. Das Interesse für das Studium derartiger Vorgänge lag immer auf der technischen Seite der Wissenschaft, und daher ist es auch erklärlich, warum die Patentliteratur in ihrem Umfang die wissenschaftlichen Veröffentlichungen weit übertrifft.

Im folgenden sollen nur kurz einige Arbeiten Erwähnung finden, die sich etwas eingehender mit den katalytischen Einflüssen auf die Polymerisation von *technischem Butadien* oder *Mischpolymerisaten* desselben mit anderen polymerisationsfähigen Produkten beschäftigen. Eine Tabelle soll anschließend einige wichtige *technische* Verfahren unter Einschluß aktivierender und regulierender Zusätze an Hand der Patentliteratur vor Augen führen.

Tabelle 12. Die wichtigsten technischen Polymerisationsprozesse beim Butadien-1,3³.

Katalysator	Polymerisationsmethode
Alkalimetalle und deren Legierungen	Lösung oder Dampf. DRP. 249868, 280959, 281966, 520104 Amer. P. 1073845, 1713236, 1859686, 1885653, 1921867, 1953468, 2008491 F. P. 437547, 687808, 687721, 688592, 693920, 695299, 696149, 702784, 843845 E. P. 24790, 326869, 331265, 333872, 337019, 337460, 338534, 339135, 340008, 340474, 345939, 347802, Can. P. 305674
Alkalihydride	Lösung oder Dampf. DRP. 522090, F. P. 677416, E. P. 340474
Organometallverbindungen .	Lösung DRP. 255768, F. P. 460600, E. P. 339243

¹ HILL, LEWIS, SIMONSEN: Trans Faraday Soc. 35, 1067 (1939). — Siehe auch FARMER: Die thermische Polymerisation der Diene. Ebenda 35, 1039 (1939).

² Vgl. Ann. 3 S. 413 und SCHLENK, BERGMANN: Liebigs Ann. Chem. 479, 58 (1930), wo die widerlegte Anschauung eines Radikalmechanismus der Polymerisation vorterrscht.

³ Siehe S. 106 ff.

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Katalysator	Polymerisationsmethode
Metallcarbonyle	Lösung
	Lösung
	Emulsion
O ₂ und Peroxyde	Lösung
	Emulsion
Säuren	Lösung
	Emulsion
BF ₃	Lösung
	Lösung
Schwermetalloxyde	Lösung
	Emulsion
Organische Chloride	Lösung
	Emulsion
Seifenartige Produkte	Lösung
	Emulsion
Amine, Harnstoff, substituier- te Fettsäureamide	Lösung oder Emulsion
	Lösung oder Emulsion

Anmerkung: Lösung bedeutet Butadien-1,3 im flüssigen Zustande oder in reaktionsträgen Lösungsmitteln.

Neben den in der Literatur vorhandenen Zusammenstellungen über die Alkalimetallpolymerisation von *technischem* Butadien¹ finden sich auch einzelne Angaben, besonders in der russischen Literatur. Besondere Beachtung finden die polymerisationsverhindernden Beimengungen von technischem Butadien (hergestellt aus Alkohol nach LEBEDEV). Erwähnt werden CO₂², CO³, Acetylen³, Alkohole (Äthyl-, Allyl-, Octylalkohol), Aldehyde (Acetaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Furfurol) und Ketone (Aceton, Homologe des Acetons, Menthon usw.)⁴. Weiter liegen Untersuchungen über verschiedene Einflüsse auf die durch Peroxyde katalysierte *Emulsionspolymerisation* von Butadien mit Buten-2 vor⁵.

Über die Struktur des in *saurer Emulsion* gewonnenen Mischpolymerisates aus Butadien und *Methacrylsäureester* berichten HILL u. a.⁶. Auf Grund von erhaltenen Abbauprodukten läßt sich eine *1,4-Addition* der einzelnen Bausteine feststellen.

Mit dem Einfluß von Peroxyden auf ein äquimolekulares Gemisch von Butadien und *Acrylsäurenitril* beschäftigt sich ALEXEJEWA⁷. Auch hier läßt sich eine *Kettenpolymerisation* durch Abbau nachweisen, wobei aber — was auch für alle anderen erwähnten Mischpolymerisationen Gültigkeit besitzt — auf die verschiedene Polymerisationsgeschwindigkeit der einzelnen Partner Rücksicht genommen werden muß.

Die Mischpolymerisation von *Olefinen* mit Butadien und Homologen durch AlCl₃ besitzt hauptsächlich technisches Interesse⁸.

¹ PUMMERER: Z. angew. Chem. 40, 1168 (1927). — Lwow: Chem. Zbl. 1927 II, 1366. — ROKITJANSKI, LERKACH: Ebenda 1927 I, 1808.

² LABAREWSKAJA: Chem. Zbl. 1936 II, 383. Mengen bis zu 0,1% verhindern vollkommen, Spuren von Wasser heben diese Wirkung auf, siehe auch Anm. 3.

³ KORLJANSKI, LIPSCHITZ, CHRISTIANSEN, ROKITJANSKI: Chem. Zbl. 1935 II, 2138; 1936 II, 3368.

⁴ TSCHAJANOW, NERIZOWA: Chem. Zbl. 1937 I, 3725.

⁵ BALANDINA, BERESAN, DOBROMYSSLOWA, DOGADKIN, LAPUK: Chem. Zbl. 1937 I, 3722, 3723, 3724.

⁶ HILL, LEWIS, SIMONSEN: Trans. Faraday Soc. 35, 1073 (1939).

⁷ Chem. Zbl. 1940 I, 998.

⁸ KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 199, Fußnote 872. Berlin: Verlag Chemie 1939.

Lwow¹ hat in einer Arbeit sich mit der Mischpolymerisation zwischen *Butadienen* und *Homologen* des *Isobutens* eingehender beschäftigt. Werden *Divinyl* und *Trimethyläthylen* sowie *Isopren* und *Isobuten* in verschiedenen Mengenverhältnissen in *Stickstoffatmosphäre* mit Natriummetall bei Raumtemperatur polymerisiert, so ist nach einigen Tagen die Reaktion beendet. Die Polymerisationsdauer *wächst* mit dem Gehalt an Äthylenkohlenwasserstoffen im Gemisch. Die Fraktionen, wo sich die niedermolekularen Polymeren finden, wurden durch Abbaureaktionen und genaue Analyse identifiziert. Dabei konnte u. a. festgestellt werden, daß der Gehalt an konjugierten Doppelbindungen und die Menge der niedermolekularen Produkte in *direktem* Zusammenhang mit dem mengenmäßigen Zusatz an Äthylenkohlenwasserstoffen im Gemisch steht.

Aus dem Polymerisationsprodukt *Butadien-Trimethyläthylen* wurden beispielsweise folgende, durch Formeln ausgedrückte Stoffe als wahrscheinlich gebildet angesehen:



Die Polymerisation von *Isopren* und *Isobuten* wurde analog durchgeführt und untersucht.

c) Alkylhomologe des Butadiens.

Mit dem Einfluß von *Alkylgruppen* auf die Polymerisationsfähigkeit von Dienen haben sich eingehender CAROTHERS und seine Schule² beschäftigt. Dabei konnte allgemein festgestellt werden, daß die Polymerisationsfähigkeit am größten bei 2- und 2,3-substituierten Butadienen ist, während 1,2-, 1,3- und 1,4-substituierte Diene im Sinne der Aufzählung diese Fähigkeit verlieren. Die Anwesenheit einer *endständigen CH₂-Gruppe* scheint somit für eine ausgeprägte Fähigkeit Polymerisationen einzugehen, unerläßlich zu sein. Eine zunehmende Substitution vermindert — wie schon erwähnt — diese Fähigkeit³. Nach den vorliegenden Ergebnissen dürfte die *1,4-Addition* bei der Polymerisation im überwiegenden Sinne zutreffen; es entstehen echte Polymerisate³. Das Auftreten dimerer Produkte bei alkylierten Butadienen ist eine oft zu beobachtende Erscheinung und steht mit den strukturellen Verhältnissen in innigem Zusammenhang, worüber bei den einzelnen Dienen Erwähnung getan wird.

Piperylen, 1-Methylbutadien-1,3. Durch Erwärmen dieses Diens mit Na im Einschlußrohr auf 60° erhält man nach einigen Tagen eine braune, zähflüssige Masse, die an der Luft sich verändert. Läßt man das Na bei *Raumtemperatur* einwirken, so bildet sich nach mehreren Monaten ein kautschukartiges Polymerisat. Im ersteren Falle dürfte ein wesentlicher Anteil des Endproduktes aus cyclischen Dimeren (*Diensynthese*) bestehen. Obzwar darüber keinerlei Angaben gemacht werden, darf aus Analogiegründen diese Feststellung gemacht werden, um so mehr als das Produkt niedermolekularen Charakter besitzt und in Äther löslich ist⁴. *Technisches Piperylen* (5—10% Amylgehalt) läßt sich bei *Anwesenheit* von mit Alkalimetallen reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffen („Abfangmittel“) durch Na zu niedermolekularen Produkten, wahrscheinlich Di-, Tri-, Tetra- und Hexameren, polymerisieren⁵. Auch Lithium zeigt in *Abwesenheit* von Abfangmitteln eine katalytische Wirksamkeit, die man an der Bildung von bis zu pentamerem Piperylen verfolgen kann⁵.

¹ Chem. Zbl. 1940 II, 2595.

² Ind. Engng. Chem. 26, 32 (1934), zusammenfassende Arbeit.

³ WHITBY, KATZ: Canad. J. Res. 6, 280 (1932).

⁴ HARRIES: Liebigs Ann. Chem. 295, 253 (1912). — KRAUSE, TSCHARSKAJA, KORTSCHMABEK: Synthet. Kautschuk (russ.) 5, Nr 7/8, 3 (1936).

⁵ ZIEGLER, JAKOB, WOLLTHAN: Liebigs Ann. Chem. 511, 78, 85 (1934).

Die mit SnCl_4 als Katalysator erhältlichen Polymeren sind in allen Lösungsmitteln löslich, während das mittels AlCl_3 gewonnene Produkt einen großen Anteil Unlösliches enthält. Vielleicht sind Additionsverbindungen, ähnlich wie bei den *Äthylenkohlenwasserstoffen-AlCl₃-Adducten* vorhanden, die eine Unlöslichkeit des Produktes vortäuschen¹.

Wird Piperylen an aktives Aluminiumoxyd adsorbiert und einige Tage bei Raumtemperatur sich selbst überlassen, so erhält man nach Extraktion mit Äther eine gelbe, viscose Flüssigkeit, die durch Behandlung mit Alkohol angeblich in höhermolekulare Produkte kautschukähnlicher Natur übergehen soll. Das Molekulargewicht des rohen Polymerisates beträgt etwa 1500. Das in merklicher Menge nebenbei entstehende Dimere wird durch keinerlei Strukturformel kenntlich gemacht¹. In den mittleren Molekulargewichten der durch die verschiedenen Katalysatoren gewonnenen Polymerisate scheinen nur geringe Unterschiede auf.

In einer weiteren Arbeit beschäftigen sich die gleichen Autoren mit der katalytischen Wirkung von Peroxyden und Diazoaminobenzol, die angeblich die Polymerisation um das 4—5fache beschleunigen. Die gleichzeitige Anwesenheit von Cu-Naphthenat fördert die Bildung des Dimeren, so erhält man z. B. bei 100° mit 6% Cu-Naphthenatzusatz bis zu 30% Dimeres (Diensynthese). Wahrscheinlich verhindert das Kupfersalz die eigentliche Polymerisation und begünstigt dadurch die bei höherer Temperatur leicht eintretende *Diels-Aldersche Reaktion*¹ (vgl. die di- und isomerisierende Wirkung von Metallen S. 389).

Isopren, 2-Methylbutadien-1,3. Mit der durch katalytische Einflüsse und bei verschiedenen Temperaturen erreichbaren Dimerisierung dieses Diens hat sich eingehend WAGNER-JAUREGG² beschäftigt und Licht in die teilweise sehr widersprechenden Angaben früherer Untersuchungen gebracht. Vor allem ist der Nachweis gelungen, zu zeigen, daß die Polymerisation zu linearen und cyclischen Produkten *nicht gesondert* verläuft, sondern unter bestimmten Bedingungen Übergänge erreicht werden können, bzw. beide Vorgänge nebeneinander verlaufen, wobei auch Isomerisierungen in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen sind, die allerdings in der genannten Arbeit nicht deutlich genug zum Ausdruck gelangen. Sehr interessant ist die Gegenüberstellung der linear und cyclisch gebauten Dimeren, die zwar den Eindruck erweckt, daß vorerst die lineare Verknüpfung stattfindet, der sich die Ringbildung anschließt, was aber keineswegs zutreffen muß. Der katalytische Einfluß ist *wenig* ausgeprägt, da — wie bekannt — die Diensynthese, welche gleichzeitig stattfinden kann, einer katalytischen Auslösung nicht bedarf; dadurch läßt sich eine genaue Angabe über den Reaktionsmechanismus kaum erbringen³ (Erscheinungen der Mesomerie an Dienen).

An Hand der folgenden Tabelle 13, wo der *Reaktionsmechanismus* in seinen möglichen Formen (Strukturfragen) festgehalten ist, sollen die einzelnen Arbeiten und Ergebnisse besprochen werden.

Produkt I: Wurde selbst nicht isoliert, sondern es gelang durch Polymerisation von *Isopren* mit Kalium in *alkoholischer* Lösung das Dihydrodimere (*Hydropolymerisation*) zu erhalten. Die nachgewiesene Zusammensetzung ist die eines 2,6-Dimethyl-2,6-octadien. Die Lage der Doppelbindungen erlaubt zwar keine endgültige Aussage über die ursprüngliche Anordnung der dreifach vorhandenen Doppelbindung, wohl aber kann man auf Grund der Stellung der

¹ KRAUSE, TSCHARSKAJA, KORTSCHMAREK: *Synthet. Kautschuk* (russ.) 5, Nr 7/8, 3 (1936).

² *Liebigs Ann. Chem.* 496, 52 (1932); 488, 176 (1931).

³ Vgl. FARMES: *Trans. Faraday Soc.* 35, 1036 (1939). — BERGMANN: *Ebenda* 35, 1025 (1939). — TAYLOR: *Ebenda* 35, 921 (1939).

Methylgruppen den Schluß ziehen, daß die Addition der beiden Isoprenmoleküle ursprünglich durch 1,4'-Anlagerung erfolgt sein muß¹.

1,4'-Addition.

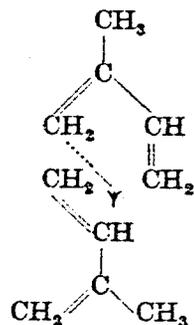
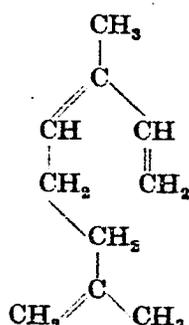
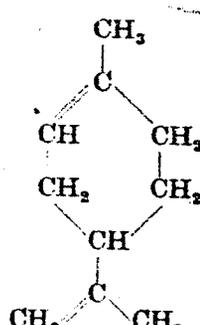


Tabelle 13.

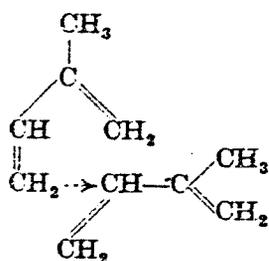


I
2,6-Dimethyloctatrien-1,5,7
(β -Myrcen).

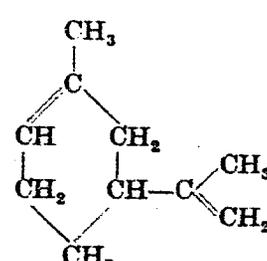


II
p-Menthadien (Dipenten)
(Diels-Alder-Dimeres).

4,4'-Addition.

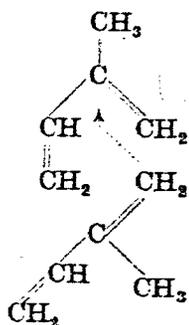


III
2,7-Dimethyloctatrien-1,5,7.

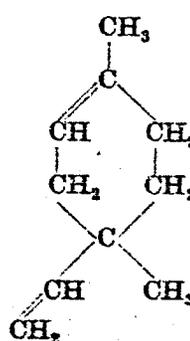


IV
m-Menthadien (Dipren)
(Diels-Alder-Dimeres).

1,1'-Addition.



V
3,6-Dimethyloctatrien-1,3,7.



VI
1,4-Dimethyl-1-vinylcyclohexen-3
(Diels-Alder-Dimeres)².

Das Produkt I besitzt auch die Bezeichnung „ β -Myrcen“ und soll angeblich bei der Einwirkung von Na- und Bariumsuperoxyd und Temperaturen um 60° in ein kautschukähnliches Produkt weiter polymerisiert werden.

Reines β -Myrcen, welches nach den in der Literatur vorhandenen Angaben durch thermische Polymerisation erhalten werden kann, läßt sich im Gegensatz zu der soeben gemachten Angabe durch Peroxydzusatz nicht weiter polymerisieren (siehe jedoch Produkt II)³.

¹ MIDGLEY, HENNE: J. Amer. chem. Soc. 51, 1294 (1929).

² Die 4,1'-Addition führt zum 1,3-Dimethyl-1-vinylcyclohexen-3.

³ OSTROMYSSLENSKI: (β -Myrcen, Darstellung) Chem. Zbl. 1916 I, 973; (Polymerisation) J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 1928 (1915), Chem. Zbl. 1916 I, 1068. — WHITBY, CROZIER: Canad. J. Res. 6, 210, 218 (1932).

Produkt II: Kann man stets erhalten durch Einwirkung von Mineralsäure (Schwefelsäure und Phosphorsäure in verdünnter Form, konz. Schwefelsäure wirkt *verharzend*) neben Mono- und Sesquiterpenalkoholen. Am besten eignet sich nach WAGNER-JAUREGG¹ eine Lösung von Eisessig mit 0,4% Schwefelsäure bei Raumtemperatur, wenn auch dadurch die Hydratation stärker in den Vordergrund tritt (Bildung von Geraniol, d,l- α -Terpineol, 1,4- und 1,8-Cineol wurde beobachtet). Auch Peroxyde führen bei 90° zur Bildung geringer Mengen Dipenten. GAPON will nicht das Produkt I, sondern das Dipenten aus Isopren durch bloße Wärmebehandlung erhalten haben² (siehe bei Produkt II, β -Myrcen).

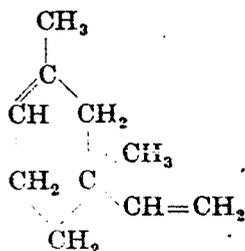
Produkt III: Konnte selbst rein nicht isoliert werden, sondern wurde als Dihydroprodukt bei der Einwirkung von Kalium in Alkohol als 2,7-Dimethyloctadien-2,6 gefaßt (siehe Produkt I)³. Die Bildung eines cyclischen Produktes konnte unter diesen Bedingungen *nicht* beobachtet werden.

Produkt IV: Wurde durch Einwirkung von Mineralsäure oder Eisessig bei Raumtemperatur oder 100° innerhalb einiger Tage erhalten⁴. Sein Siedepunkt liegt bei 173—174°/752 mm. Daneben finden sich noch nicht näher bezeichnete *Isomere* sowie Terpenalkohole bzw. Acetate derselben (siehe Produkt II).

Wahrscheinlich haben auch BLAISE⁵, TILDEN⁶, WALLACH⁷ und HARRIES⁸ dieses Produkt in Händen gehabt. Zumindest wurde es stets in Gemischen mit anderen Isomeren (z. B. Produkt II) bei der Einwirkung von Säuren erhalten.

Produkt V: Wurde ebenso wie Produkt I und III nur als Dihydroprodukt auf Grund der Stellung der Methylgruppen als wahrscheinliches Zwischenglied bei der Dimerisierung erhalten. Die Struktur eines 3,6-Dimethyloctadien-2,6 macht eine 1,1'-Addition wahrscheinlich³.

Produkt VI: Die Struktur dieses Produktes steht noch nicht fest. Nach WAGNER-JAUREGG¹ und GAPON⁹ soll es ein 1,3-Dimethyl-1-vinylcyclohexen-3 sein:



Eine 4,1'-Addition müßte folgerichtig zu einem derartigen Produkt führen¹⁰.

Dieses cyclische Dimere wird ausschließlich durch *thermische* Polymerisation erhalten, während II und IV sowohl durch *thermische* als auch *katalytische*

¹ Liebigs Ann. Chem. 496, 52 (1932); 488, 176 (1931). — Vgl. auch WHITBY, CROZIER: Canad. J. Res. 6, 218 (1932).

² J. russ. physik.-chem. Ges. 62, 1385 (1930).

³ MIDGLEY, HENNE: J. Amer. chem. Soc. 51, 1294 (1929).

⁴ Siehe Fußnote 1. Die tagelange Einwirkung von erhöhter Temperatur führt notwendig zu einer merkbaren Dimerisierung im Sinne einer Diensynthese. Angaben über die gleiche Reaktion und ihr Ergebnis *ohne* Verwendung von Katalysatoren werden nicht gemacht.

⁵ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 89, 1118 (1879).

⁶ J. chem. Soc. [London] 45, 415 (1884).

⁷ Liebigs Ann. Chem. 227, 143, 295 (1885). — BOUCHARDAT, WALLACH: Bull. Soc. chim. France (2) 24, 112 (1875).

⁸ Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 3260, 3265 (1902).

⁹ J. russ. physik.-chem. Ges. 62, 1385 (1930).

¹⁰ Das durch 1,1-Addition entstandene Produkt müßte die Substituenten in p-Stellung besitzen (Analogie zu m- und p-Menthadien).

Prozesse gebildet werden. Dabei ist vorläufig *keine* Trennung zwischen Polymerisation und Diensynthese getroffen.

Es muß somit festgestellt werden, daß der bei der Dimerisierung von Isopren (mit Eisessig) nach HARRIES erhaltene Kohlenwasserstoff, der als 2,6-Dimethyloctatrien-1,5,7 bezeichnet wurde, mit dem Dipren von ASCHAN¹ identisch ist, ebenso das von OSTROMYSSLENSKI als β -Myrcen bezeichnete Dimere. In allen Fällen ist das schließlich aufscheinende dimere Produkt in der Hauptsache m-Menthadien. Der Kohlenwasserstoff von LEBEDEV² dürfte hingegen mit dem 1,3-Dimethyl-1-vinylcyclohexen-3 (Produkt VI) identisch sein.

Faßt man alle Tatsachen zusammen, so ergibt sich, daß die cyclischen Dimeren Produkte der *Diensynthese* sind, welche durch die katalytischen Einflüsse möglicherweise ineinander umgewandelt werden können, bzw. die Addition in bestimmte Richtung gelenkt wird. Daß dabei in allen Fällen auch die *Temperatur* eine maßgebliche Rolle spielt, ist nicht von der Hand zu weisen. Die Bildung und Struktur der linear gebauten Dimeren ist zwar wahrscheinlich gemacht, jedoch keineswegs sichergestellt. Man muß daher bei allen Polymerisationsprozessen von Dienkohlenwasserstoffen streng zwischen der *nicht katalytisch* beeinflussten *Diensynthese*³ und dem durch Katalysatoren hervorgerufenen Prozeß der eigentlichen Polymerisation und Isomerisierung unterscheiden. Selbst bei Verwendung von Katalysatoren ist stets eine mehr oder weniger merkbare *Diels-Aldersche Reaktion* der Diene in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen.

Bei der Einwirkung von $TiCl_4$ auf *Isopren* wird ein polymeres Produkt vom Molekulargewicht 2800 (kryoskopisch in Benzol) und vom Erweichungspunkt 130° erhalten⁴. Mit BF_3 , BCl_3 , $SnCl_4$ und $SbCl_5$ gelangt man zu schwach gelb gefärbten amorphen Polymeren, die sämtliche in Alkohol unlöslich sind. Im Gegensatz zur Wärmepolymerisation weisen die Endprodukte keinerlei kautschukähnliche Eigenschaften auf. Ferrihalogenide, Dichloressigsäure und Thoriumbromid zeigen nur *geringe* katalytische Wirkung⁴.

Mit reinem *Isopren* wirkt Aluminiumchlorid nur sehr träge, erst ein Zusatz von Spuren HCl führt zu einer Reaktion, die mitunter sehr heftig verläuft. Auch hier trifft man auf die Promotorwirkung der HCl , die bei den Polymerisations- und Alkylierungsprozessen der Olefine schon angeführt wurde. Das Polymerisat setzt sich aus löslichen und unlöslichen Anteilen zusammen (*Komplexverbindungen des $AlCl_3$*). Merkwürdigerweise ist der Anteil an unlöslichen Produkten eine Funktion des Lösungsmittels. Zum Beispiel gibt Penten-2, das selbst an der Reaktion nicht teilnimmt, als Lösungsmittel Anlaß zur Bildung nur löslicher, niedermolekularer Produkte (Molekulargewichte 845—1240). Wahrscheinlich ist die Entstehung eines *$AlCl_3$ -Komplexes* mit dem Lösungsmittel (Olefin) Ursache für die milde katalytische Wirkung. In der Gasphase kann man unter den gleichen Bedingungen nur die Bildung löslicher Produkte beobachten⁵.

Nachstehende Abb. 3 vermittelt einen Überblick über die Ausbeute an löslichen und unlöslichen Polymeren durch Änderung der Penten-2-Mengen, wobei die Isoprenkonzentration konstant gehalten wird (1 Mol).

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1959 (1924); Liebigs Ann. Chem. 461, 9 (1928); 439, 221 (1924).

² Chem. Zbl. 1914 I, 1406; 1910 II, 1744.

³ Vgl. WASSERMANN: J. chem. Soc. [London] 1935, 832. Selbst bei Zusatz von Inhibitoren (*Amine, Phenole, Cu-Salze*) der normalen Polymerisation nach dem Kettenmechanismus wird die Bildung dimerer Diene (*Diensynthese*) *nicht* beeinflusst.

⁴ WAGNER-JAUREGG: Liebigs Ann. Chem. 496, 52 (1932). — WHITBY, CROZIER: Canad. J. Res. 6, 210 (1932).

⁵ THOMAS, CARMODY: Ind. Engng. Chem. 24, 1125 (1932); J. Amer. chem. Soc. 54, 2480 (1932); 55, 3954 (1933). — CARMODY, CARMODY: Ebenda 59, 2073 (1937).

Genauere Messungen über die *Polymerisation* und *Autoxydation* des *Isopren* haben ergeben, daß erstere wesentlich rascher verläuft¹. Bei der Gegenüberstellung der Polymerisation bzw. ihres Ausmaßes an Isopren wurde festgestellt, daß einige Minuten mit *Ozon* behandeltes Isopren in 5 Stunden bei 12000 at 88% Polymerisat, während einige Stunden mit Sauerstoff geschütteltes Dien unter den gleichen Versuchsbedingungen nur 10—15% Polymeres

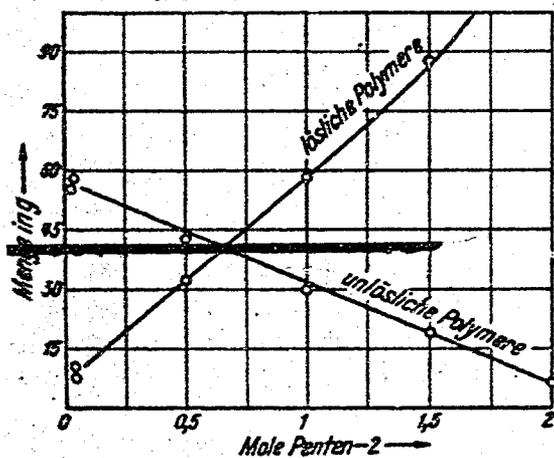


Abb. 3.

liefert. Ähnlich wie Ozon oder auch Sauerstoff wirken mit Sauerstoff behandeltes *Pinen* (*Pinenperoxyd*) und *Benzoylperoxyd*. Die auf diese Weise erhaltenen Produkte der Polymerisation besitzen kautschukähnlichen Charakter, und ihre Plastizität und Elastizität erweist sich als eine *direkte* Funktion des Polymerisationsgrades. Es ist auch zu erwarten, daß *Hydrochinon* eine *negative* Wirkung besitzt, die jedoch bei *hohen* Drucken immer mehr abnimmt².

Mit der Polymerisationswirkung von *Floridin* hat sich *LEBEDEW* beschäftigt, jedoch keine genauen Untersuchungen des Reaktionsverlaufes angestellt. Bloß der vorhin erwähnte *LEBEDEW*sche Kohlenwasserstoff fällt in die Reihe der Betrachtungen³.

Erwähnenswert ist der Versuch, durch Einwirkung von α -Teilchen Polymerisation herbeizuführen, was auch gelungen scheint, denn man erhält farblose, viscose, kautschukähnliche Massen⁴.

1,1-Dimethylbutadien-1,3 kann in Chloroformlösung unter *exothermer* Reaktion mittels SnCl_4 in ölige und halogenhaltige Produkte übergeführt werden⁵, während *Na* in Kohlensäureatmosphäre bei Wasserbadtemperatur nach zwei Tagen in guter Ausbeute ein kautschukähnliches Produkt gibt⁶.

1,2-Dimethylbutadien-1,3 reagiert unter lebhafter Reaktion mit SnCl_4 und liefert ein halogenhaltiges, rotgefärbtes, öliges Produkt, ähnlich wie beim *1,1-Dimethylbutadien-1,3*⁵.

Luftsauerstoff zeigt nur geringe katalytische Wirkung, selbst bei Temperaturen von 100° und einigen Monaten Reaktionsdauer. *Benzoylperoxyd* oder *Diisobutenoxyd* weisen eine um vieles stärkere Wirksamkeit auf, z. B. lassen sich mit 5% *Benzoylperoxyd* bei 100° in einem Monat 30% Polymeres gewinnen⁷.

1,3-Dimethylbutadien-1,3 reagiert mit SnCl_4 gleichartig wie *1,1-* und *1,2-Dimethylbutadien-1,3* und führt zu ähnlichen Produkten⁵. Es scheinen im Endprodukt größere Mengen von SnCl_4 -Dien-Komplexen vorzuliegen.

2,3-Dimethylbutadien-1,3. Der *symmetrische* Bau des Moleküls veranlaßte eine eingehende Untersuchung des Baues der niederen Polymeren vorzunehmen,

¹ STAUDINGER, LAUTENSCHLAGER: Liebigs Ann. Chem. 488, 6 (1931). — STAUDINGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1076 (1925). — Vgl. auch LEBEDEW: Chem. Zbl. 1914 I, 1404.

² CONANT, TONBERG: J. Amer. chem. Soc. 52, 1659 (1930). — BRIDGMAN, CONANT: Proc. nat. Acad. Sci. USA. 15, 680 (1929). — STARKWEATHER: J. Amer. chem. Soc. 56, 1870 (1934).

³ LEBEDEW, FILONENKO: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 163 (1925); Chem. Zbl. 1914 I, 1406. ⁴ HEISIG: J. Amer. chem. Soc. 53, 3245 (1931).

⁵ WHITBY, GALLAY: Canad. J. Res. 6, 280 (1932).

⁶ KYRIAKIDES: J. Amer. chem. Soc. 36, 996 (1914).

⁷ FISHER, CHITTENDEN: Ind. Engng. Chem. 22, 869 (1930). — HOUTZ, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 53, 1058 (1931).

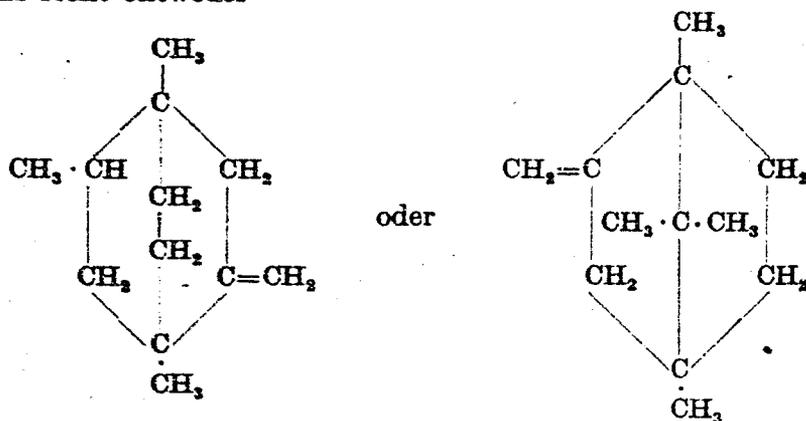
um auf diese Weise — ähnlich wie beim Isopren — einen Einblick in den Verlauf des Polymerisationsprozesses zu erhalten¹.

Durch Schwefelsäure (in Eisessig) *verschiedener* Konzentration gelingt es verhältnismäßig leicht, den Polymerisationsprozeß innerhalb gewisser Grenzen zu halten. Aus der nachstehenden Tabelle ersieht man alle maßgeblichen Verhältnisse und die dadurch erzielbaren Ausbeuten.

Tabelle 14.

Konzentrierte Schwefelsäure %	Volumen je g Dimethylbutadien ccm ³	Zeit Tage	Gesamt- ausbeute %	Zusammensetzung		
				Dimeres %	Trimeres %	Höhere Polymere %
0,1	3,0	4	56	52 (terpenähnlich)	34	14
1,0	4,4	4	93	28 (terpen- und campherähnlich)	24	43
4,0	13,6	4	95	19	35	44

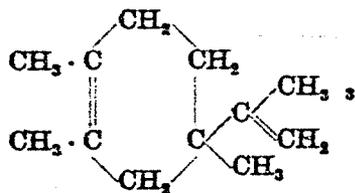
Aus dem Gemisch der dimeren Produkte, welche mit 1% Schwefelsäure gebildet werden, kann man in 1,6proz. Ausbeute ein campherähnliches Produkt (F. 66⁰) isolieren. Es stellt entweder



Trimethylmethylenbicyclo-(2:2:2)-octan.

Tetramethylmethylenbicyclo-(1:2:2)-heptan.

dar. Neben diesem festen Dimeren lassen sich noch ein monocyclisches Dimeres (nach DIELS-ALDER), dessen Konstitution durch Synthese sichergestellt ist,



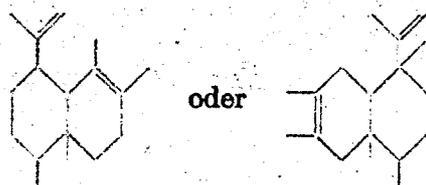
Kp. 85⁰/15 mm und vielleicht noch zwei bicyclische Dimere unbekannter Bauart isolieren (vgl. die Möglichkeit der Dimerenbildung beim Isopren, Produkt II, IV und VI). Die Aufarbeitung der Polymerisate bereitet ziemlich Schwierigkeit; man erhält die einzelnen Fraktionen in ziemlich reiner Form mit Hilfe einer VIGREUX-Kolonnen. Das Gemisch der dimeren Formen geht hierbei bei 60—120⁰/20 mm und die Trimeren bei 120⁰/20 mm bis 120⁰/1 mm über.

¹ FARMER, PITKETHLY: J. chem. Soc. [London] 1938, 11, 287.

² Reiner Eisessig mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure.

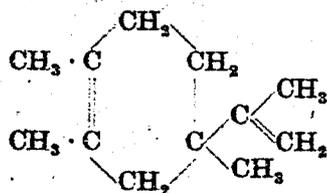
³ Siehe Isoprendimere, S. 419, Produkt VI und S. 424.

Für das flüssige Trimere wird auf Grund seiner diolefinischen und bicyclischen Natur folgende Struktur des Grundgerüsts vorgeschlagen¹:



Aus diesem kurzen Überblick geht hervor, daß die Polymerisation in ihren ersten Stufen nach Art einer *Diensynthese* verläuft (vgl. die thermische Polymerisation des 2,3-Dimethylbutadien-1,3)² und durch weitere *Wasserstoffwanderung* die Möglichkeit zur Bildung verschiedener Produkte gegeben ist³. Die dabei auftretenden *Isomerisierungen* stehen in enger Beziehung zu den inneren Umlagerungen (*WAGNERsche Umlagerung*) bei bicyclischen Terpenen.

Die *angebliche Wirkung von Piperidin auf die Polymerisation von 2,2-Dimethylbutadien-1,3* bei Temperaturen von 100—200° will KOGERMAN⁴ festgestellt haben. Da das isolierte Dimere folgende Struktur besitzt:



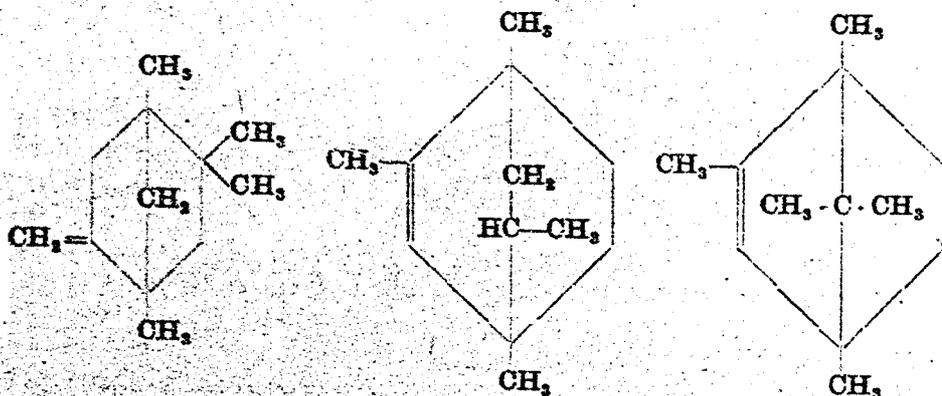
muß von einer Dimerisierung im Sinne einer *Diensynthese* gesprochen werden, was in der Arbeit jedoch nicht zum Ausdruck kommt. Die Erwähnung, daß auch das Alkali des Glases eine schwache katalytische Wirkung ausübe, kann daher nicht in den Begriff Katalyse der Polymerisation eingereiht werden.

Mit Kohlenwasserstoffen als Abfangmittel gelingt es durch Na Polymere aus 2 bzw. 3 Bausteinen zu erhalten, während Li ohne das Vorhandensein von Abfangmitteln nur eine Dimerisierung herbeiführt⁵. Wird mit Na in *alkoho-*

¹ FARMER, PITKETHLY: J. chem. Soc. [London] 1938, 11, 287.

² Ausführliche Literatur ist in der angeführten Arbeit angegeben.

³ Es werden nach FARMER [Trans. Faraday Soc. 35, 1037 (1939)] noch folgende dimere Formen als möglich angeführt:

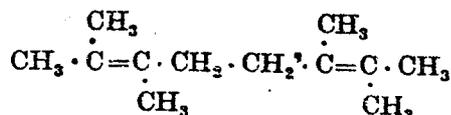


Ihre Entstehung soll sowohl durch thermische Behandlung als auch durch den Einfluß von sauren Katalysatoren bedingt sein.

⁴ Chem. Zbl. 1935 I, 2964. — Vgl. auch KONDAKOW: J. prakt. Chem. 64, 109 (1901).

⁵ ZIEGLER, JAKOB, WOLLTHAN, WENZ: Liebigs Ann. Chem. 511, 79, 86 (1934).

lischer Lösung gearbeitet, so erhält man neben kautschukähnlichen Polymerisationsprodukten ein Dihydrodimeres, das als 2,3,6,7-Tetramethyloctadien-2,6 erkannt wurde.



Damit ist der eindeutige Beweis für die Polymerisation in Kettenform geliefert¹.

Da die *Autoxydation* von 2,3-Dimethylbutadien-1,3 rascher verläuft als die Polymerisation in Sauerstoffatmosphäre, ist es auch erklärlich, warum Ozonide (Diisobutenozonid) nur eine mäßige katalytische Wirkung ausüben². In diesem Zusammenhang muß auch darauf verwiesen werden, daß nur Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen eine merkbare *Absorption von Sauerstoff* aufweisen.

~~Im Gegensatz zu anderen Alkylbutadienen wie 1,2-Dimethylbutadien-1,3~~ bei der Einwirkung von Spuren von SnCl_4 bzw. SbCl_5 eine erhöhte Tendenz zur Bildung polymerer Produkte von festem Charakter³. Ob die beim 2,3-Dimethylbutadien-1,3 im Gegensatz zu anderen Alkylbutadienen *nicht* aufscheinende Möglichkeit zur Bildung cis-trans-isomerer Formen die ungleiche Erscheinung der Tendenz zur Polymerisation durch den katalytischen Einfluß von Metallhalogeniden erklären könnte, ist bisher nicht in den Bereich der Möglichkeit gezogen worden.

Mit Hilfe von Floridin kann 2,3-Dimethylbutadien-1,3 gleichfalls zur Polymerisation angeregt werden. Genaue Angaben über die Struktur der entstehenden niederen Polymeren fehlen⁴.

1,4-Dimethylbutadien-1,3 gibt bei der Einwirkung von SnCl_4 oder SbCl_5 so wie 1,2-, 1,1- und 1,3-Dimethylbutadien-1,3 nur ölige, halogenhaltige Produkte, deren Charakter nicht genau studiert wurde⁵.

1-Vinylbutadien-1,3, Hexatrien-1,3,5 wird durch konzentrierte Schwefelsäure zu festen Produkten hochmolekularen Charakters polymerisiert⁶. Hier erkennt man deutlich den durch die Vinylgruppe hervorgerufenen Effekt zu verstärkter Fähigkeit zur Polymerisation.

Auch das 1,1,3-Trimethylbutadien-1,3 weist gegenüber den anderen Alkylhomologen eine verstärkte Neigung zur Polymerisation unter dem Einfluß von Katalysatoren wie Schwefelsäure auf.

10 g des Kohlenwasserstoffes werden tropfenweise zu 90 g 80proz. Schwefelsäure unter Eiskühlung und starkem Rühren zufließen gelassen. Nach halbstündigem Stehen bei 0° (zeitweise schütteln) gießt man auf Eis und zieht die Lösung dreimal mit Äther aus. Nach Waschen der Ätherlösung mit Bicarbonat wird nach Entfernung des Lösungsmittels fraktioniert⁷.

Man erhält 9,1 g eines farblosen Öles (81% Ausbeute). Aus dem Rohpolymerisat lassen sich ein Dimeres (Kp. 87—89°/8 mm, $n_D^{20} = 1,4804$, Molgew. gef. 185, ber. 192), ein Trimeres (Kp. 170—175°/4 mm, Molgew. gef. 282, ber. 288) isolieren, während das Pentamere im Rückstand der Destillation verbleibt (Molgew. gef. 471, ber. 480). Es besteht aber im vorliegenden Fall die Vermutung, daß das Dimere auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften ein Dimeres nach der *Diensynthese* zu sein scheint, was jedoch in der Arbeit nicht ausgesprochen wird. Da auch keine Angaben über

¹ MIDGLEY, HENNE: J. Amer. chem. Soc. 52, 2077 (1930).

² STAUDINGER, LAUTENSCHLÄGER: Liebigs Ann. Chem. 488, 6 (1931). — HOUTZ, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 53, 1061 (1931).

³ WHITBY, GALLAY: Canad. J. Res. 6, 280 (1932). — WHITBY, CROZIER: Ebenda 6, 219 (1932). ⁴ LEBEDEV, FILONENKO: Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 2077 (1930).

⁵ WHITBY, GALLAY: Canad. J. Res. 6, 280, 288 (1932).

⁶ KHARASCH, STERNFELD: J. Amer. chem. Soc. 61, 2318 (1939).

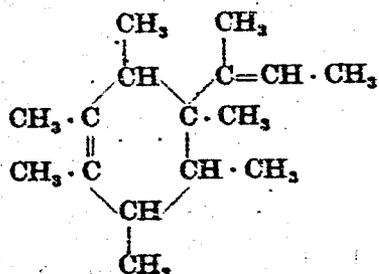
⁷ WHITBY, GALLAY: Canad. J. Res. 6, 288 (1932).

die Struktur der gebildeten niedermolekularen Produkte vorliegen, muß es einer weiteren Bearbeitung verbleiben, in den Reaktionsverlauf Licht zu bringen.

Unter den gleichen Bedingungen wird *1,1,4-Trimethylbutadien-1,3* nicht polymerisiert, was gleichzeitig die Regel, wonach eine merkbare Polymerisationsfähigkeit bei konjugierten Doppelbindungssystemen immer das Vorhandensein einer freien =OH₂-Gruppe voraussetzt, bestätigt¹. SnCl₄ führt zu dem bei anderen Alkylbutadienen bekannten öligen Produkt¹.

Im Gegensatz zu der angeführten Brücke zwischen Struktur und Polymerisationsfähigkeit steht die Feststellung von LEBEDEW und FILONENKO², die bei der Einwirkung von *Floridin* auf *1,1,4,4-Tetramethylbutadien-1,3* bzw. *2,5-Dimethylhexadien-2,4* eine Polymerisation beobachtet haben wollen.

Das *1,2,3,4-Tetramethylbutadien-1,3* kann mittels Ameisensäure in ein dimeres Produkt folgender Konstitution, die bewiesen wurde, verwandelt werden:



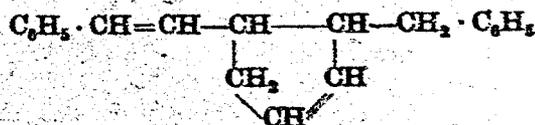
Ob im vorliegenden Falle nicht gleichfalls eine *Diensynthese*, so wie beim Isopren oder *2,3-Dimethylbutadien* vorliegt, bedarf noch einer genauen Überprüfung³.

SnCl₄ und SnCl₂ zeigen keine katalytische Wirkung¹.

d) Arylhomologe des Butadiens.

Ähnlich wie bei den Alkylhomologen des Butadiens kann man eine Beeinflussung der Polymerisationsfähigkeit durch die verschiedene Stellung der Substituenten erkennen. Während *1-arylierte* Butadiene schwer oder fast gar nicht zur Polymerisation angeregt werden, lassen sich *2-arylierte* Derivate leicht in polymere Produkte überführen⁴. Vielleicht ist die Stabilisierung einer der beiden möglichen Isomeren bei 1-arylierten Butadienen die Ursache hierfür.

Wirkt auf *1-Phenylbutadien-1,3* Natrium ein, so läßt sich verhältnismäßig einfach eine Dimerisierung herbeiführen. Nach LEBEDEW⁵ sollen auch höhermolekulare Produkte gebildet werden, was nach der vorliegenden Arbeit aber nicht zutreffend ist⁶. Das entstehende Dimere (nur eines läßt sich isolieren) hat folgende Struktur, die auf Grund von Abbauversuchen sichergestellt ist.



2-Benzyl-1-styryl- Δ^2 -cyclopenten.

Isopolymerisationen von weiteren Arylbutadienen sind versucht worden, u. a. am *2-Phenylbutadien-1,3*. Mit Hilfe von Sauerstoff als Katalysator gelingt

¹ WHITBY, GALLAY: *Canad. J. Res.* 6, 288 (1932).

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 58, 163 (1925).

³ VAN ROMBURGH, VAN ROMBURGH: *Proc., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam* 34, 224 (1931).

⁴ STAUDINGER, RITZENTHALER: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 67, 1774 (1934). — CAROTHERS: *Ind. Engng. Chem.* 26, 32 (1934). — WHITBY, GALLAY: *Canad. J. Res.* 6, 280 (1932).

⁵ *Chem. Zbl.* 1928 I, 1539; 1914 I, 1407.

⁶ BERGMANN: *J. chem. Soc. [London]* 1935, 1359.

es, eine *Hochdruckpolymerisation* (5500 at, 18 Stunden) auszuführen, die eine Ausbeute von 30% aufweist¹. Aus diesem Versuch geht deutlich hervor, wie im Vergleich zu der an gleicher Stelle vorhandenen Methylgruppe wie im Isopren die Polymerisationsfähigkeit durch Austausch gegen den Phenylrest *absinkt*.

Das *trans-trans-1,4-Diphenylbutadien-1,3* wird durch SbCl_5 in Chloroform innerhalb einiger Tage in ein amorphes, graues Pulver verwandelt, das einen F. 243—250° aufweist, und dessen Molekulargewicht zu 962 gefunden wurde. Für das Pentamere berechnet sich 1020².

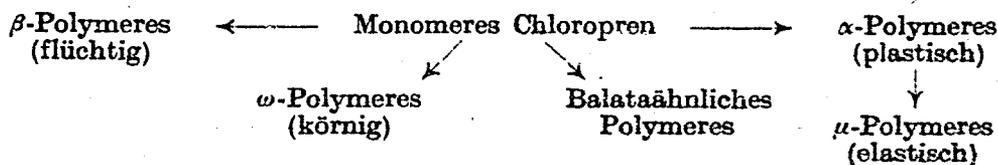
Angeblich soll auch das *1,2,3,4-Tetraphenylbutadien-1,3* durch SbCl_5 zur Polymerisation angeregt und dabei trimisiert werden². Das *1,1,4,4-Tetraphenylbutadien-1,3* zeigt bei der Einwirkung von *Metallhalogenidkatalysatoren* *keinerlei* Reaktion.

e) Halogen- und Sauerstoffderivate des Butadiens und seiner Homologen.

2-Chlorbutadien-1,3; Chloropren. $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}=\text{CH}_2$. Die spontane Poly-

merisation von Isopren benötigt einige Jahre, während die von Chloropren in einigen Tagen vollendet ist. Der große Unterschied in der Polymerisationsgeschwindigkeit kann dem aktivierenden Einfluß des *Chloratoms* zugeschrieben werden. Die Methylgruppe besitzt zu geringen polaren Charakter und kann somit einen derartigen Effekt *nicht* hervorrufen. Ein ähnlicher Unterschied besteht auch zwischen Propen und Vinylchlorid bei der Polymerisation. Katalytische Einflüsse positiver und negativer Natur beeinflussen weitgehend die Polymerisation von Chloropren. Die in nachstehender Tabelle angeführten Polymeren bezeichnen nicht verschiedene Typen der Polychloroprene, sondern sind Grenzbeispiele, zwischen denen eine Mannigfaltigkeit an Eigenschaften liegen.

Tabelle 15.



beta-Polymeres: Ist wahrscheinlich ein Gemisch dimerer Formen cyclischer Natur, Kp. 92—97° und 114—118°/27 mm (vgl. Dimere des Isopren und 2,3-Dimethylbutadien-1,3).

Die Bildung dieses Polymeren wird im Gegensatz zum *alpha-Polymeren* nicht in bemerkenswertem Ausmaß durch *Sauerstoff* oder *Peroxyde* katalysiert. Bei normaler Temperatur ist die Bildung des *beta-Polymeren* gering, erst bei höheren Temperaturen (über 50°) dürfte es in merklichen Mengen zu entstehen. Anwesenheit von *Antioxydantien* begünstigt die Bildung, z. B. kann man durch Erhitzen von monomeren Chloropren auf 60° in Anwesenheit von 0,2% *Pyrogallol* nach 40 Tagen 48% *beta-Polymeres* erhalten.

alpha-Polymeres: Die Bildung des *alpha-* und *mu-Polymeren* sind zwei nebeneinander verlaufende Prozesse. Durch Kettenreaktion, die durch *Licht*, *Tetralinhydroperoxyd*³, *Dinitrobenzole* und *p-Nitranilin* begünstigt, durch *aromatische Amine*⁴

¹ STARKWEATHER: J. Amer. chem. Soc. 56, 1870 (1934).

² WHITBY, GALLAY: Canad. J. Res. 6, 290 (1932).

³ MEDWEDEW u. a.: Chem. Zbl. 1940 I, 3507; II, 743.

⁴ Siehe F.P. 710791.

(Anilin, Benzidin, Naphthylamine) und $FeCl_3$ verhindert wird, erhält man ein plastisches, farbloses und durchsichtiges Polymerisationsprodukt. Auch hoher Druck dürfte zu ähnlichen Produkten führen.

Will man α -Polymeres als solches isolieren, so muß die Polymerisationsreaktion abgebrochen werden, wenn 30—40% des monomeren Chloropren polymerisiert sind, da bei weiterer Reaktion reichliche Mengen von μ -Polymeren gebildet werden. Es kann das α -Polymere als Zwischenprodukt bei der Entstehung des μ -Polymeren angesehen werden.

μ -Polymeres: Für seine Entstehung ist die Anwesenheit von Sauerstoff notwendig, ebenso begünstigt *kurzwelliges Licht* die Bildung dieses Produktes. Als *Inhibitoren* bzw. *Stabilisatoren* eignen sich daher Stoffe mit teils oxydativer teils antioxydativer Wirkung, wie *Phenole, Chinone, Amine, Mercaptane, Thiophenole, aromatische Nitroverbindungen* (besonders *Trinitrobenzol*) und *Halogene*, somit organische Redoxsysteme (S. 333 ff., 436).

In seinen Eigenschaften erinnert das μ -Polymere an vulkanisierten Weichkautschuk. Es ist farblos, durchscheinend, elastisch, nicht plastisch, quillt nur wenig in Benzin, jedoch stark in CCl_4 , CS_2 , C_6H_6 , Pyridin, Anilin, Essigester- usw. Lösung tritt nicht ein. Diese Eigenschaften sind stark von den Polymerisationsbedingungen, vor allem von den bei der Polymerisation anwesenden Sauerstoffmengen, abhängig. Bei erhöhter Temperatur wird das μ -Polymere weich und nimmt den Geruch des β -Polymeren an.

Während das α -Polymere *lineare* Struktur besitzt, zeigt das μ -Polymere *verzweigte* Kettenstruktur, wie aus den Röntgenuntersuchungen hervorgeht.

Übergang von α -Form in μ -Form: Wird α -Polymeres im isolierten Zustand mit primären aromatischen Aminen (Anilin, Benzidin, Naphthylamine)¹ versetzt, so kann man die Umwandlung ins μ -Polymere beschleunigen. *Phenyl- β -naphthylamin* zeigt sonderbarerweise bei normaler Temperatur *verzögernde* Wirkung. Beschleunigung der Umwandlung wird auch durch Anwendung erhöhter Temperaturen erreicht.

Es scheint, daß das Kettenpolymere (α -Form) bei erhöhter Temperatur oder durch katalytische Einflüsse *aktive Zentren* ausbildet, die zu einer Vernetzung Anlaß geben, bevor noch längere Kettengebilde entstehen können. Mit dem Gehalt an μ -Form wächst auch die Reaktionsgeschwindigkeit².

ω -Polymeres: Gelegentlich kann man die Entstehung glänzender, harter, kugelförmiger Aggregate beobachten, die nicht plastisch oder quellbar sind. Genaue Bedingungen für das Entstehen eines derartigen Produktes sind nicht bekannt. Nach Versuchen scheinen Metalloberflächen (Na), *Licht* (besonders 3130 Å) und lange Polymerisationszeit die Bildung zu begünstigen.

Wird ein Stück dieser Form von Polymeren in ein am Anfang der Polymerisation stehendes Chloroprenpräparat eingeführt, so beginnt nach einiger Zeit das gesamte Monomere die Gestalt dieses Polymeren anzunehmen.

Nach dem Röntgenbild läßt sich kein Urteil über die Struktur dieses Produktes bilden. Möglicherweise sind im ω -Polymeren *mehr* Kettenverzweigungen als im μ -Polymeren vorhanden, da in organischen Lösungsmitteln keine Quellung zu beobachten ist. Die Umwandlung des α -Polymeren in das ω -Polymere kann durch einen Zusatz von *Phenyl- β -naphthylamin* in allen Fällen verhindert werden.

Balataähnliches Polymeres: Wird die Polymerisation bei Gegenwart von Inhibitoren, wie Jod oder Tetraalkyithiuramdisulfiden, ausgeführt, so gelangt man zu einem Produkt, welches in seinen Eigenschaften an Balata erinnert.

¹ F. P. 710791.

² Siehe Anm. 3, S. 427.

Es ist eine harte, amorphe, nicht spröde Masse, welche durch Erwärmen, z. B. auf 60° weich und plastisch wird und bei weiterer Temperaturerhöhung klebrige Eigenschaften annimmt.

Eine kurze Zusammenstellung soll die verschiedenen Übergangsmöglichkeiten zwischen den einzelnen Formen der Polymerisationsprodukte und den dabei herrschenden Bedingungen kurz vor Augen führen.

Tabelle 16¹.

Bedingung	Monomeres in β -Polymeres	Monomeres in α -Polymeres	α -Form in μ -Form	Chloropren zu α -Produkt
Temperatur ..	+ + +	+	+	Autokatalytisch, eingeleitet durch UV-Licht und Metall- oberfläche
Druck	+	+ +	+ ?	
Licht	0	+ +	0 ?	
Sauerstoff	0	+ + +	+ + (?)	
Antioxydantien bzw. organische Redox- systeme	0 (?)	— — —	±*	

* z. B. Inhibitor: *Phenyl- β -naphthylamin*, Beschleuniger: *Benzidin*,
— = verhindert, + = beschleunigt, 0 = kein Effekt.

Das *2-Brombutadien-1,3*, auch *Bromopren* genannt, zeigt eine erhöhte Tendenz, Polymerisationsreaktionen einzugehen. Ebenso wie beim Chloropren sind hier dieselben Katalysatoren wirksam, es erübrigt sich daher, näher darauf einzugehen².

1-Alkyl-2-chlorbutadiene-1,3, $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\underset{\text{R}}{\text{CH}}$, R = Butyl, Heptyl, können durch

Anwendung von hohen Drucken unter dem Einfluß von Sauerstoff leicht polymerisiert werden³. Auch auf die Polymerisation von *3-Methyl-2-chlorbutadien-1,3* wirkt Sauerstoff katalytisch⁴.

Ausführlich hat sich DYKSTRA⁵ mit dem Einfluß von verschiedenen Katalysatoren auf die Polymerisation der *2-Alkoxybutadiene-1,3* beschäftigt. Während bei der Einwirkung von Jod hauptsächlich dimere (65% Ausbeute) und trimere Produkte erhalten werden, wirken SnCl_4 und Essigsäure um vieles stärker, denn man erhält schwarz gefärbte Produkte von viscosen Charakter. Im Gegensatz zu dieser Feststellung steht die Mitteilung von ROTENBERG und FAWORSKAJA⁶, welche an *2-Äthoxybutadien-1,3* keinerlei Fähigkeit zur Polymerisation beobachtet haben wollen.

Nach PETROW⁷ soll Natrium auf *2-Alkoxyprene* eine schwach beschleunigende Wirkung beim Polymerisationsprozeß ausüben.

1,3-Butadienol-2-acetat, $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$, wird durch Sauerstoff oder Benzoyl-

peroxyd bei Raumtemperatur nach einigen Tagen in kautschukähnliche Massen verwandelt⁷. Die gleichen Erscheinungen mit geringen Unterschieden kann man auch am *Ameisensäure-, Chloressigsäure- und Buttersäureester* beobachten. Mit Hilfe von *Uranysalzen* und *Licht* gelingt es gleichfalls eine Polymerisation zu erzielen⁸.

¹ CAROTHERS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 55, 789 (1933); 53, 4203, 4216 (1931). — MEDWEDEW, CHILIKINA, KLIMENKOW: Chem. Zbl. 1940 I, 3507; II, 743. — KLEBANSKI, WASSILJEWA: Ebenda 1936 II, 1895. — STARKWEATHER: J. Amer. chem. Soc. 56, 1870 (1934). — Vgl. auch BREITENBACH, S. 341 ff.

² CAROTHERS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 55, 789 (1933). — STARKWEATHER: Ebenda 56, 1872 (1934).

³ STARKWEATHER: J. Amer. chem. Soc. 56, 1872 (1934).

⁴ CAROTHERS, COFFMANN: J. Amer. chem. Soc. 54, 4072 (1932).

⁵ J. Amer. chem. Soc. 57, 2258 (1935).

⁶ Chem. Zbl. 1936 II, 1895.

⁷ Chem. Zbl. 1937 I, 1920.

⁸ WERNITZ: J. Amer. chem. Soc. 57, 206 (1935).

Das 5-Methoxy-3-chlorpentadien-1,3, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\overset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$, wird beim Erhitzen in Sauerstoffatmosphäre auf 80° nach einigen Stunden fast vollständig polymerisiert. Wird der gleiche Vorgang bei niedriger Temperatur vorgenommen, so gelingt es ohne weiteres, dem Weichkautschuk ähnliche Polymerisate zu gewinnen¹. Die gleiche Wirkung wie Sauerstoff weisen auch Peroxyde auf. Die 5-Alkoxy-3-chlorhexadiene-1,3, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\overset{\text{OR}}{\text{C}}-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$, R=C₂H₅, C₄H₉, zeigen das gleiche Verhalten¹.

Tabelle 17. Die wichtigsten neueren technischen Polymerisationsprozesse bei Butadienen.

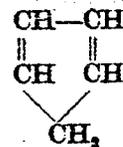
Katalysatoren	Patente
Säuren	F. P. 542646, 542647
Alkalimetalle	DRP. 533886, 537455, 575371, 575439, F. P. 678305, 682277
Alkalimetallhydride	E. P. 340474, F. P. 677416
BF ₃	DRP. 264925
SnCl ₄	Amer. P. 1720729
O ₂ und Peroxyde	F. P. 686934
Schwermetalloxyde	DRP. 515143
Metallcarbonyle	Amer. P. 1891203
Organometallverbindungen	DRP. 255786, 592096
Leicht- und Schwermetalle	DRP. 264959, E. P. 343116, F. P. 683284
Hydrazin, Stickstoffbasen und deren Salze	Amer. P. 1924227, DRP. 504436,

2. Cyclische Verbindungen (Cyclodiene).

Die Polymerisationsfähigkeit cyclischer Diene ist im wesentlichen ähnlich der von aliphatischen, konjugierten Doppelbindungssystemen. Ein vermindertes Vermögen tritt jedoch beim Auftreten eines Sauerstoff- oder Stickstoffatoms im Ring in Erscheinung. In welchem Ausmaße Diensynthesen nach DIELS-ALDER an den Polymerisationsvorgängen teilhaben, kann nicht festgestellt werden, da in den bisher vorliegenden Arbeiten keinerlei Erwähnung getan wird.

a) Cyclopentadien.

13,5 g (1,5 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien werden nach Verdünnen mit etwa 45 ccm Chloroform auf -5 bis -10° abgekühlt und 0,2 ccm wasserfreies SnCl₄ in 5 ccm Chloroform tropfenweise innerhalb von 5 Minuten zugesetzt. Bei rascher Zugabe tritt unter starker Erwärmung Dunkelfärbung und Verharzung ein. Unter den angegebenen Bedingungen jedoch erhält man eine vorerst gelbliche, später tieforangerote Lösung (Bildung von Komplexverbindung). Nach weiteren 10 Minuten wird die ziemlich viskose Lösung unter Rühren in etwa 100 ccm Alkohol gegossen, wobei unter Entfärbung die Abscheidung einer zähen, kautschukähnlichen Masse eintritt. Die Reinigung erfolgt durch Waschen mit Äther und Alkohol, Lösen in Benzol und Ausfällen mit Alkohol. Getrocknet wird im Vakuum bei 50°.



Die Ausbeute beträgt 12 g. Das Molekulargewicht wurde zu 1260 bis 6600 (kryoskopisch, Benzol) gefunden. Das Polymerisat nimmt an der Luft Sauerstoff auf und ist vulkanisierbar².

In dieser Arbeit, die sich erstmalig mit der Wirkung von Metallhalogeniden als Katalysatoren bei Polymerisationsprozessen eingehend beschäftigt, werden noch folgende Halogenide als wirksam aufgezählt: die Chloride und Bromide des

¹ DYKSTRA: J. Amer. chem. Soc. 58, 1747 (1936).

² STAUDINGER, BRUSON: Liebigs Ann. Chem. 447, 97, 110 (1926).

Zn, Al, Sn, Sb, Fe und B sowie P_2O_5 . AlI_3 wirkt sehr energisch, $AlBr_3$ mäßig, $AlCl_3$ nur schwach.

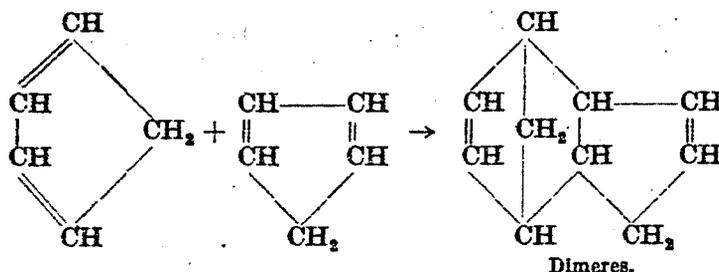
In der gleichen Arbeit finden sich auch Angaben über die Produkte der thermischen Polymerisation (wahrscheinlich Trimere, Tetramere und Pentamere), die nach der *Diensynthese* entstanden sind¹.

Nach den eingehenden Untersuchungen verschiedener Autoren² soll die Dimerisierung zum Dicyclopentadien von der Anwesenheit des Sauerstoffs abhängen, da bei Zusatz von *Acetonitril* oder in inerte Gasatmosphäre *keine* Polymerisation festzustellen ist. Damit steht aber die Tatsache, wonach die Dimerisierung als Diensynthese *unabhängig* vom Sauerstoff- oder Peroxydgehalt ist, im Widerspruch. Nach den bisher vorliegenden sicheren Ergebnissen dürfte auch in letzterem Falle ein katalytischer Effekt zu verneinen sein.

Auch die Feststellung, wonach Säuren³ eine dimerisierende Wirkung ausüben sollen, bedarf einer genauen Überprüfung (siehe die Dimerisierung der Isopren).

INGOLD und WASSERMANN⁴ haben die Wirkung von folgenden Katalysatoren bei 150° studiert: CuS , Cu_2S , Ag_2S , HgS , Tl_2S , SnS , PbS , Bi_2S_3 , FeS , $FeCuS_2$ und NiS . Als besonders geeignet hat sich ein Gemisch von 70% CuS und 30% $CuSO_4$ erwiesen. Mit Hilfe dieser Katalysatoren läßt sich eine Dimerisierung erreichen, wobei für den Polymerisationsmechanismus ein Oxydations- und Reduktionsprozeß unter Ausbildung von Peroxyden als Zwischenprodukte angenommen wird.

Eingehende Untersuchungen über den Aufbau der niederen Polymeren wurden von ALDER und STEIN⁵ vorgenommen. Es entstehen danach bei der Dimerisierung nicht — wie früher angenommen wurde — Cyclobutanderivate, sondern es treten unter *1,4-Addition*, wie bei der *Diensynthese* zu erwarten ist, die einzelnen Bausteine zusammen.



Das Auftreten von jeweils zwei Formen bei den Dimeren, Trimeren usw. kann durch *räumliche* Isomerie einwandfrei erklärt werden.

b) Cyclohexadiene.

Läßt man auf reines $\Delta 1,3$ -Cyclohexadien (*Dihydrobenzol*) Ferrichlorid einwirken, so findet unter stark exothermer Reaktion Polymerisation zu einem dicken Öl, welches in Äther mit blauer Farbe löslich ist (*Komplexverbindung*), statt. Wird das Produkt in Chloroform gelöst und in Lösung in Aceton eingegossen, so scheidet sich eine Gallerte ab, die nach einiger Zeit oder durch Behandlung mit Alkohol in ein weißes, amorphes Pulver übergeht. Das Molekular-

¹ STAUDINGER, BRUSON: Liebigs Ann. Chem. 447, 97, 110 (1926).

² HAMMICK, LANGRISH: J. chem. Soc. [London] 1937, 797. — Vgl. auch MOUREU, DUFRAISSE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 174, 258 (1922). — SCHULTZE: J. Amer. chem. Soc. 56, 1555 (1934). — STAUDINGER, LAUTENSCHLAGER: Liebigs Ann. Chem. 488, 6 (1931). ³ KRAEMER, SPILKER: Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 552 (1896).

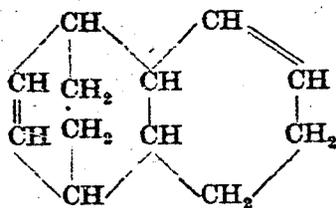
⁴ Trans. Faraday Soc. 35, 1022 (1939). — Siehe auch S. 332.

⁵ Angew. Chem. 47, 837 (1934); Liebigs Ann. Chem. 504, 216 (1933); 496, 204 (1932). — Vgl. auch STAUDINGER, RHEINER: Helv. chim. Acta 7, 23 (1924). — STAUDINGER: Liebigs Ann. Chem. 467, 73 (1928).

gewicht des Produktes wurde nicht näher untersucht¹. Eine ähnliche Reaktion beschreiben auch KASANSKI und WOLFSSON².

Die katalytische Wirkung von Ozoniden auf den Polymerisationsvorgang wurde gleichfalls festgestellt³.

Ähnlich wie beim Cyclopentadien kann für das durch Wärmepolymerisation erhältliche Dimere folgende Struktur eines Bicyclo-(2:2:2)-octanderivates angenommen werden⁴:



Das dimere Cyclohexadien (α - und β -Form) soll durch Floridin zur Polymerisation angeregt werden⁵.

c) Furane.

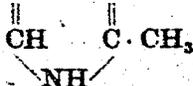
Bei der Behandlung von *Furfurylalkohol* in Gegenwart von Jod im Autoklaven bei 100° erhält man in 90proz. Ausbeute ein hartes, harzähnliches Produkt. Erhitzt man das gleiche Ausgangsprodukt mit geringen Mengen von Jod einige Stunden auf 80°, so erhält man ein ähnliches Endprodukt wie oben beschrieben, aus dem sich durch Behandlung mit Aceton folgende Produkte isolieren lassen: Difurylmethan (?), Difurfuryläther und eine Verbindung $C_{25}H_{22}O_5$, F. 94°⁶. Von einer echten Polymerisation kann daher in diesem Falle nicht gesprochen werden. Über eine katalytische Wirkung von Diisobutenozonid bei der Polymerisation von Furfurylalkohol wird in der Literatur berichtet⁷.

d) Pyrrole.

Die Polymerisation dieser Gruppe beschränkt sich auf die Ausbildung di- und trimerer Produkte. Als Katalysatoren finden ausschließlich Säuren Verwendung. Der Reaktionsmechanismus ist eingehend an den Benzopyrrolen (Indol, Skatol, siehe S. 450) studiert worden.

Läßt man auf eine ätherische Lösung von *Pyrrol* HCl-Gas einwirken, so bildet sich in guter Ausbeute ein hellgelb gefärbtes, pulverartiges Trimeres vom F. 86—90°⁸.

Das α , β -Dimethylpyrrol $CH-C \cdot CH_3$ läßt sich mit Säure in das Dimere umwandeln⁹.



Kryptopyrrol oder 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol und *Phyllopyrrol* oder 2,4,5-Tri-methyl-2-äthylpyrrol werden sowohl als solche sowie in Form ihrer Pikrate durch Säure in die dimeren Formen übergeführt¹⁰. Strukturen werden keine angegeben.

¹ HOFMANN, DAMM: Mitt. Schles. Kohlenforsch.-Inst. 2, 97 (1925).

² Chem. Zbl. 1939 II, 4226.

³ HOUTZ, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 55, 1614 (1933).

⁴ ALDER, STEIN: Liebigs Ann. Chem. 496, 197 (1932).

⁵ ALEXEJEWSKI: Chem. Zbl. 1940 II, 753.

⁶ ROBERTI, DINELLI: Ann. Chim. applicata 26, 321, 324 (1936).

⁷ HOUTZ, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 53, 1061 (1931).

⁸ TSCHELINZEW, TRONOW, WOSKRESSENSKI: Chem. Zbl. 1916 I, 1246. — DENNSTEDT, ZIMMERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1478, 3429 (1888). — DENNSTEDT, VOIGTLÄNDER: Ebenda 27, 478 (1894).

⁹ PILOTY, WILKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2590 (1912).

¹⁰ FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 401 (1915).

II. Die Äthylenbindung in Konjugation zur aromatischen Bindung.

Als konjugiertes Äthylen-Doppelbindungssystem kann man auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens von Allyl- und Propenylbenzolen bei der Polymerisation auch das in Nachbarstellung zum Äthylen befindliche Phenyl bzw. Aryl betrachten.

Der prägnanteste Vertreter dieser Körperklasse ist das Monophenyläthylen oder Styrol, welches sich im Gegensatz zum reinen Äthylen durch seine hervorragende Polymerisationsfähigkeit auszeichnet. Durch Alkylsubstitution an den beiden Äthylenkohlenstoffatomen sinkt mit zunehmender Größe des Alkylrestes sehr rasch das Polymerisationsvermögen.

Als Derivate des Monophenyläthylens kann man auch die Indene ansprechen, bei denen infolge des Ringschlusses eine gegenüber dem linear gebauten Propenylbenzol erhöhte Polymerisationstendenz festzustellen ist. Dem Inden gleichzusetzen ist das Cumaron, welches als cyclischer Äther des 1-Oxyvinyl-2-oxybenzols zu betrachten ist.

Eine merkbare Herabsetzung im Polymerisationsvermögen des Styrols erreicht man durch Arylsubstitution (Stilben). Oxyphenylgruppen hingegen sowie Methoxyderivate führen ihrerseits wieder zu einer Erhöhung des Vermögens, Polymerisationsreaktionen einzugehen. Unsymmetrisch durch Aryl substituiertes Äthylen — ausgenommen Diphenyläthylen — besitzt nur mehr die Fähigkeit, dimere Produkte zu liefern, eine Eigenschaft, die auch bei den dreifach substituierten Derivaten in geringem Ausmaß vorhanden ist.

1. Monoarylderivate des Äthylens.

Styrol. Bei der Einwirkung von 23proz. Salzsäure kann man sehr leicht eine Dimerisierung dieses Kohlenwasserstoffes herbeiführen¹, die auch mit einem Gemisch von Schwefelsäure-Eisessig (1:9) gelingt. Konz. Schwefelsäure führt selbst bei Temperaturen um 0° unter heftiger Reaktion zu harzigen Produkten¹. Das Dimere ist flüssiger Natur (Kp. 310°).

Säuren wirken aber auch *depolymerisierend*. Löst man Polystyrole in Cyclohexan und erhitzt sie mehrere Tage im Bombenrohr nach Zusatz von geringen Mengen Säure auf 250°, so kann man die Bildung schwach gelb gefärbter hemikolloider Produkte beobachten². Als Depolymerisationskatalysatoren werden Jodwasserstoff, Eisessig, Essigsäureanhydrid, aber auch alkalisch reagierende Stoffe, wie Piperidin, genannt.

Behandelt man mit *Hydrochinon* stabilisiertes Styrol³ in Tetrachlorkohlenstofflösung bei Raumtemperatur mit SnCl₄, so kann man die Feststellung machen, daß der Katalysator mit dem Styrol eine *Komplexverbindung* eingeht, welche die Startreaktion auslöst⁴. Weiter läßt sich auch eine Konstanz der Polymerisationsgröße während der Polymerisation feststellen. Die Bestimmung der Polymeren erfolgte im vorliegenden Falle durch die Bromzahl und durch Ermittlung des Molekulargewichtes. Nach den Werten der Bromzahl ist auf die

¹ RISI, GAUVIN: Canad. J. Res., Sect. B 14, 255 (1936). — BROOKS, HUMPHREY: J. Amer. chem. Soc. 40, 825 (1918). — KOENIGS, MAI: Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2658 (1892). — TIFFENEAU: Ann. Chimie (8) 10, 158 (1907). — STAUDINGER, STEINHOFER: Liebigs Ann. Chem. 517, 35 (1935).

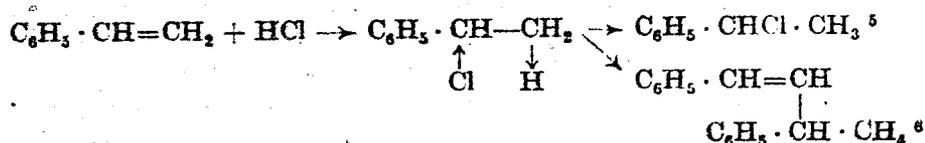
² STAUDINGER, STEINHOFER: Liebigs Ann. Chem. 517, 35 (1935).

³ TAYLOR, VERNON: J. Amer. chem. Soc. 53, 2529 (1931). — BREITENBACH u. a.: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1438 (1938). — S. 341.

⁴ WILLIAMS: J. chem. Soc. (London) 1938, 246; 1940, 775.

Bildung von Polymeren mit *ungesättigten* Endgruppen zu schließen. Nach neueren Untersuchungen zeigen die Polystyrole bei der Bromaufnahme sowohl ungesättigten als auch gesättigten Charakter¹. Die Konstanz der Polymerisationsgröße kann auch bei der *nicht* katalytisch beeinflussten Styrolpolymerisation beobachtet werden². Dazu im Gegensatz steht aber die Feststellung von SCHULZ³, wonach bei Anwesenheit eines Lösungsmittels die Polymerisationsgröße absinkt.

Die genaue Verfolgung der Polymerisation mit SnCl_4 wurde von WILLIAMS bei Temperaturen zwischen 20—24° durchgeführt und dabei der negative Einfluß von HCl festgestellt⁴. WILLIAMS nimmt an, daß sich in Anwesenheit von HCl aus dem Styrol α -Phenyläthylchlorid neben Distyrol und höhermolekularen Polymeren bildet. Wahrscheinlich wird durch diese Nebenreaktion die Startreaktion unterbrochen. Der Reaktionsmechanismus würde diesen Vorgang folgendermaßen erklären:



HCl ist unter den sauren Katalysatoren einer der schwächsten hinsichtlich seiner Wirkung⁷. Ist nun HCl in geringer Menge anwesend, so daß es gerade mit einigen Anteilen des Styrols reagiert, so kann die Polymerisation auf kurze Zeit unterbrochen werden (Wirkung eines *Initialinhibitors*). Über die möglichen Wirkungen von HCl bzw. CCl_4 sei noch auf die Arbeiten über Styrolpolymerisation von BREITENBACH und Mitarbeitern⁸ verwiesen.

In einer weiteren Arbeit beschäftigen sich auch STAUDINGER und Mitarbeiter mit der Wirkung von SnCl_4 auf die Polymerisation des Styrols in Lösungen von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Beschrieben werden Polymerisate, die aus dem Rohprodukt durch fraktionierende Operationen abgetrennt werden und einen Polymerisationsgrad von 11 bis 125 entsprechen⁹. Über eine Wirkung von Spuren HCl oder HCl-haltigen SnCl_4 finden sich keine Angaben.

RISI und GAUVIN¹⁰ haben die katalytische Wirksamkeit von Antimonpentachlorid auf benzolische Lösungen des Styrols bei Raumtemperatur untersucht und konnten durch Fraktionierung Polymere von niederem Molekulargewicht (630, 1330) isolieren. Daneben wurde chlorierende Wirkung beobachtet.

Die Abhängigkeit der Polymerisationsdauer von der Temperatur und Art des Katalysators (Borfluorid) war Gegenstand der Arbeiten von SCHULZ¹¹. An Hand der nachstehenden Tabelle 18 sollen die Ergebnisse mitgeteilt werden.

¹ MARION: Canad. J. Res., Sect. B 18, 309 (1940).

² STAUDINGER, FROST: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2351 (1935). — Vgl. auch FLORY: J. Amer. chem. Soc. 59, 241 (1937).

³ SCHULZ, HUSEMANN: Z. physik. Chem., Abt. B 84, 187 (1936).

⁴ J. chem. Soc. [London] 1939, 1040; Nature [London] 140, 363 (1937).

⁵ Z. physik. Chem., Abt. A 187, 175 (1940). — Österr. Chemiker-Ztg. 41, 182 (1938).

⁶ Für dieses Distyrol nach FITTIG [Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2330 (1928)] gibt WILLIAMS Kp. 178—181°/14 mm an.

⁷ Distyrolbildung nach RISI, GAUVIN: Canad. J. Res., Sect. B 14, 255 (1936).

⁸ Siehe Z. physik. Chem., Abt. A. 187, 175 (1940). — S. 328 ff.

⁹ STAUDINGER, BRUNNER, FREY, GARBSCH, SIGNER, WEHRLI: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 241 (1929).

¹⁰ Canad. J. Res., Sect. B 14, 257 (1936).

¹¹ G. V. SCHULZ: Fortschritte in Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, S. 28. München 1939.

Tabelle 18.

Katalysator	Temperatur °C	Zeit bis zum Umsatz von 80 % Monostyrol
—	20	1 Jahr
—	60	5 Wochen
1 % Borfluorid in Essigsäure	27	4 Wochen
1 % Borfluorid in Essigsäure	60	5 Tage
Spuren von Borfluorid	60	5 Tage
(Benzoylperoxyd)	(60)	(4 Stunden)
Mit BF ₃ -Gas gesättigt	—10	30 Minuten

Aus der Gegenüberstellung der Wirkung von BF₃ — gemessen an der Polymerisationsgeschwindigkeit — zeigt sich, daß letzteres überaus aktiv ist.

In reinem Styrol läßt sich nach einigen Tagen Stehen an der Luft immer Peroxyd nachweisen¹, d. h. man beobachtet die Bildung eines die Startreaktion beschleunigenden Katalysators. Frisch destilliertes und längere Zeit an freier Luft gestandenes Styrol unterscheidet sich — wie schon STOBBE² feststellen konnte — wesentlich in seinem Polymerisationsverhalten. Nach neueren Untersuchungen soll Sauerstoff am Beginn der Polymerisationsreaktion beschleunigend, am Ende der Reaktion hemmend wirken, d. h. es beschleunigt den Abbruchvorgang und setzt damit den Polymerisationsgrad herab³. Der Verzweigungsgrad der Polystyrole steht jedoch mit der katalytischen Wirkung des Sauerstoffes in keinerlei Beziehung³. Die Messungen haben auch ergeben, daß die Autoxydation des Styrols wesentlich langsamer verläuft, als die Polymerisation. Benzoylperoxyd hat darauf keinen Einfluß⁴.

TAYLOR und VERNON haben die Photopolymerisation einer 46 proz. Lösung von des Styrol in Äthylbenzol bei 100° unter dem Einfluß der katalytischen Wirkung Sauerstoffes gemessen, was an Hand der nebenstehenden Tabelle gezeigt wird⁵.

Tabelle 19.

Zeit in Stunden	In Wasserstoffatmo- sphäre Polymeres je Stunde %	In Sauerstoffatmo- sphäre Polymeres je Stunde %
0	6,39	6,39
48	6,50	9,14
96	6,20	9,15
144	5,85	10,25

In Gegenwart von Hydrochinon läßt sich die durch Sauerstoff bewirkte Polymerisation des Styrols selbst bei Temperaturen von 100° verhindern⁶.

Bei Abwesenheit von Sauerstoff geht die Wirkung des Hydrochinons verloren.

Mit der Druckpolymerisation von Styrol unter Verwendung von organischen Peroxyden hat sich NATELSON⁷ beschäftigt.

Leitet man in eine Äthylbenzol-Styrol-Lösung Sauerstoff ein, bis die Gewichtszunahme 0,6 g je 100 g Styrol beträgt⁸ und erhitzt nach Zusatz von Benzaldehyd (2 g je 100 g) im Autoklaven 12—18 Stunden auf 150°, so erhält man nach Reinigung mit Wasserdampf und Entfernung des Lösungsmittels ein klares, weiches und beinahe farbloses Harz. Für die katalytische Wirkung wird die intermediäre Bildung eines aus Benzaldehyd und Sauerstoff gebildeten Pro-

¹ WILLIAMS: J. chem. Soc. [London] 1933, 246. — Vgl. damit die stabilisierende Wirkung des Hydrochinons.

² Liebigs Ann. Chem. 409, 11 (1916). — STOBBE, POSNJAK: Ebenda 371, 273 (1910).

³ SCHULZ, HUSEMANN: Z. physik. Chem., Abt. B 39, 246 (1938); 36, 184 (1937). — Vgl. auch MILAS: Proc. nat. Acad. Sci. USA. 14, 844 (1928). — Vgl. S. 316.

⁴ STAUDINGER, LAUTENSCHLAGER: Liebigs Ann. Chem. 488, 5 (1931). — Vgl. S. 317.

⁵ J. Amer. chem. Soc. 53, 2529 (1931). — Vgl. S. 343.

⁶ BREITENBACH, SPRINGER, HOREISCHY: Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1438 (1938) und S. 317 u. 343. — TAYLOR, VERNON: J. Amer. chem. Soc. 53, 2527 (1931).

⁷ Ind. Engng. Chem. 25, 1391 (1933).

⁸ Beachte den chemischen Umsatz.

duktes verantwortlich gemacht. Es dürfte sich unter Umständen nicht um Benzoesäure, sondern um Benzoylperoxyd handeln.

Die Wirkung von Benzoylperoxyd, Diphenyläthylenperoxyd, Diisobutenozonid, Pinenozonid und Cyclohexenozonid wurde vergleichend untersucht und dabei ermittelt¹, daß im Gegensatz zu den Ergebnissen von STAUDINGER²,

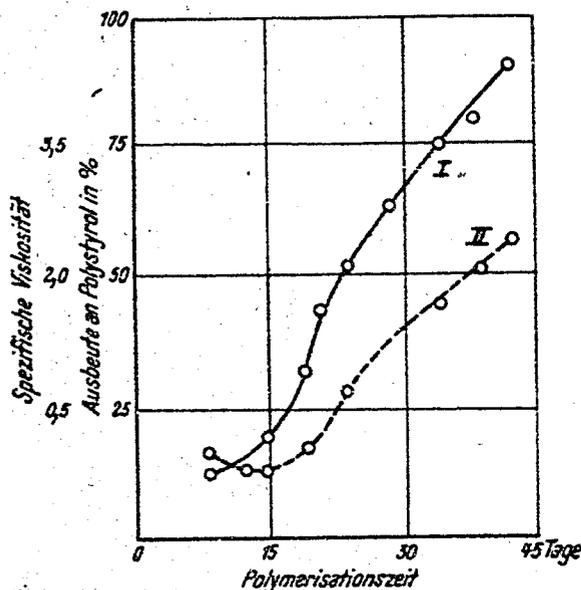


Abb. 4. Polymerisation von Styrol bei 15° mit 2% Diisobutanozonid.

I: Ausbeute an Polystyrol.
II: Spezifische Viskosität des Polystyrols.

selbst bei 100° mehrere Tage erhalten bleibt. Versuche mit Cyclohexenozonid verliefen negativ, da es selbst polymerisiert.

Über die Wirkung von Methylmetaacrylatonid sei auf die Arbeit von NORRISH und BROOKMAN³ verwiesen, wo über den Reaktionsmechanismus diskutiert wird.

In der Literatur finden sich auch Angaben, wonach Natrium in freier⁴ und in gebundener Form⁵ auf die Polymerisation des Styrols katalytische Wirkung ausübt. In einem Falle wird sogar die Bildung eines gesättigten Dimeren (siehe später) vermutet⁴.

Eine Zusammenstellung über Polymerisationsverzögerer bzw. Stabilisatoren mit oder ohne Induktionswirkung wurde von FOORD⁶ gegeben. Als derartige Substanzen kommen — nach ihrer Wirksamkeit geordnet — in Frage:

Benzochinon⁷, Toluchinon, Phenanthrenchinon, Chloranil, *p*-Nitrosodimethylanilin, 1-Aminoanthrachinon, Acenaphthenchinon, Benzidin, 2,4-Diaminoazobenzol, Methylanilin, *p*-Phenylendiamin, Phenyl- α - und Phenyl- β -naphthylamin, Hydrazobenzol, Nitroso- β -naphthol, *o*-Nitrophenol, 2,4-Dinitroanilin, *m*-Dinitrobenzol, Dinitro-*o*-kresol, 2,4-Dinitrodi-phenylamin, 2,4-Dinitrophenol, 2,4-Di-

¹ HOUTZ, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 55, 1609 (1933); 53, 1058 (1931).

² l. c.

³ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 171, 147 (1939). — Vgl. S. 318.

⁴ KRAKAU: Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 2161 (1878).

⁵ SCHLENK, OPPENRODT, MICHAEL, THAL: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 476 (1914).

⁶ J. chem. Soc. [London] 1940, 48. — S. 341.

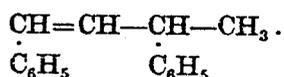
⁷ Benzochinon ist ein ausgezeichneter Stabilisator. Diese auch an anderen Chinonen beobachtete Erscheinung steht in Einklang zur Wirkungsweise des Hydrochinons und zeigt deutlich den Charakter organischer Redoxsysteme als polymerisationsverzögernde bzw. hemmende Faktoren.

nitrophenylhydrazin, 2,4-Dinitrotoluol, Pikrinsäure, Naphthalinpicrat, 1,3,8-Trinitronaphthalin. Diese Stabilisatoren enthalten chinoide, phenolische Hydroxyl-, Amino- und Nitrogruppen, wobei *additive* Eigenschaften in der Wirkung der einzelnen Gruppen festzustellen sind.

In diesem Zusammenhang interessiert das Strukturproblem an niederen Polymeren, und zwar an den *Dimeren*, um ein Bild von den möglichen Reaktionsvorgängen bei der Polymerisation zu erhalten.

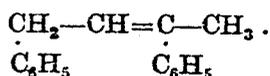
Bisher wurden *vier* Distyrole isoliert bzw. beschrieben, von denen drei ungesättigter und eines gesättigter Natur sein sollen¹.

A. Distyrol nach FITTIG und ERDMANN², nach ERLLENMEYER³, nach STÖBBE und POSNJAK⁴ und nach STOERMER und KOOTZ⁵: Kp. 175—176°/14 mm (?). Es ist *ungesättigter* Natur, soll angeblich fluorescieren und hat auf Grund von Abbauprüfungen die Struktur eines 1,3-Diphenylbuten-1:



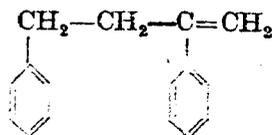
Es wird in 70proz. Ausbeute neben dem Dimeren (*D*) erhalten. Durch Behandlung mit Schwefelsäure oder SnCl_4 ¹ tritt eine Cyclisierung zum *gesättigten* Dimeren (*D*) ein. Die sterischen Verhältnisse des Dimeren (*A*) wurden eingehender erstmalig von STOERMER⁵ in den Kreis der Betrachtungen gezogen (Dibromide!). Nach MARION⁶ ist das flüssige Dimere (*A*) die *cis*-Form, während das von ihm auf synthetischem Wege dargestellte Produkt die kristallisierte *trans*-Form sein soll.

B. Distyrol nach STOERMER und KOOTZ⁵: Kp. 169—170°/12 mm. Ist *ungesättigter* Natur und wird angeblich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf (*A*) erhalten, d. h. durch eine Verschiebung der Doppelbindung entsteht das 1,3-Diphenylbuten-2.



Letzteres Produkt entsteht auch aus dem Dimeren (*C*) durch Isomerisierung⁷.

C. Distyrol nach STAUDINGER, STEINHOFER⁸. Konnte durch *thermischen* Abbau (330°, Hochvakuum) aus Polystyrol isoliert werden. Besitzt die Struktur eines 1,3-Diphenylbuten-3. Läßt sich mit SnCl_4 im Gegensatz zum Dimeren (*B*),



welches sich trotz seines normalen Charakters *nicht* polymerisationsfähig zeigt, zur Gänze polymerisieren¹. Beim Stehen soll es sich in das Buten-2-derivat umlagern⁶,

¹ RISI, GAUVIN: Canad. J. Res., Sect. B 14, 257 (1936). — STANLEY: Chem. and Ind. 57, 93 (1938).

² Liebigs Ann. Chem. 216, 187 (1883).

³ Liebigs Ann. Chem. 135, 122 (1865).

⁴ Liebigs Ann. Chem. 371, 367 (1909).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2330 (1928).

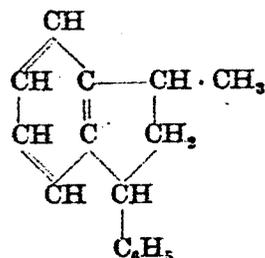
⁶ Canad. J. Res., Sect. B 16, 213 (1938).

⁷ Hier treten die im Abschnitt über Butene aufgezeigten Isomerisierungserscheinungen deutlich hervor. Bisher ist darauf in keiner Weise Rücksicht genommen worden.

⁸ Liebigs Ann. Chem. 517, 35, 41 (1935). — STAUDINGER: Buch, S. 112. 158.

eine Erscheinung, wie sie allgemein an Stoffen ähnlicher Struktur beobachtet werden konnte.

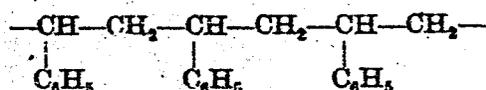
D. Distyrol nach RISI und GAUVIN¹. Ist gesättigter Natur und soll die Struktur eines 1-Phenyl-3-methylhydrindens besitzen:



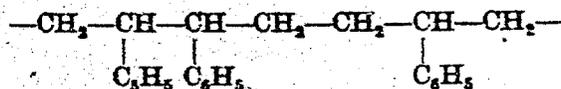
Es kann aus dem FITTIGSchen Distyrol (A) bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure erhalten werden². Im FITTIGSchen Rohprodukt ist es mit 30% vertreten, d. h. man beobachtet die Bildung von 70% (A) und 30% (D). Dieses Distyrol ist kaum die Ursache der Fluorescenz. Vielleicht handelt es sich um ein Naphthalinderivat, das in Spuren als Nebenprodukt gebildet werden könnte.

Die Strukturverhältnisse der Dimeren haben, wenn sie auch keineswegs nach den vorliegenden Untersuchungen als endgültig geklärt angesehen werden können, ein aufschlußreiches Bild auf den Polymerisationsvorgang beim Styrol geworfen. Durch die Arbeiten von BREITENBACH und Mitarbeitern³ wird der genaue Reaktionsverlauf zu dimeren Produkten unter dem Einfluß von Katalysatoren weitgehend aufgeklärt.

RISI und GAUVIN¹ haben unter anderem die Möglichkeit eines Kettenabbruches durch Cyclisierung am Ende der Reaktionskette diskutiert. Durch den Abbau der hochpolymeren Styrole durch Wärme konnten STAUDINGER und STEINHOFER neben dem 1,3-Diphenylbuten-3 noch 1,3-Diphenylpropen sowie 1,3,5-Triphenylhexen-5 und 1,3,5-Triphenylpentan nachweisen und haben dadurch für den Bau der Polystyrole (abgesehen von Verzweigungen der Ketten) grundlegende Beweise erhalten. Nach STAUDINGER⁴ sollen die Polystyrole folgenden Bau besitzen:



Gegensätzlicher Ansicht sind MIDGLEY, HENNE und LEICESTER⁵, die auf Grund der Behandlung von Styrol mit Na in *Alkohol* neben Äthylbenzol 1,4-Diphenylbutan als hydriertes Dimeres erhalten haben und daher für die Struktur folgendes annehmen:



Allgemein führt die Polymerisation in Gegenwart von Katalysatoren oder Anwendung höherer Temperatur zu hemikolloiden Produkten mit Molekular-

¹ Canad. J. Res., Sect. B 14, 257 (1936). — Vgl. auch MARION: Ebenda 18, 309 (1940).

² Vgl. die Bildung des gesättigten cyclischen Dimeren beim asymmetrischen Diphenyläthylen. Auch Polystyrole, die ungesättigten Charakter aufweisen, werden durch Katalysatoren in die gesättigten Isomeren gleichen Molekulargewichts verwandelt [STANLEY: Chem. and Ind. 58, 1080 (1939)].

³ Unveröffentlicht bzw. im Druck.

⁴ Liebigs Ann. Chem. 517, 35, 41 (1935). — STAUDINGER: Buch S. 112, 158.

⁵ J. Amer. chem. Soc. 58, 1961 (1936).

gewichten bis zu 10000. Durch Schwefelsäure und SbCl_5 erhält man bei Raumtemperatur Polymere mit gesättigtem Charakter, während SnCl_4 bei Raumtemperatur zu ungesättigten Produkten führt. In der Technik arbeitet man meist mit milden Katalysatoren, wie Sauerstoff, Benzoylperoxyd¹, in Emulsionen, um hohe Polymerisate zu erreichen. Bei höherer Temperatur scheinen Verzweigungen innerhalb der Kettenpolymeren aufzutreten, wie sich aus Anomalien der Viscositätsmessungen, osmotischen Druckmessungen und Versuchen mit der Ultrazentrifuge² sowie aus Mischpolymerisation (Divinylbenzol)³ erkennen läßt. Bei Mischpolymerisation treten ähnlich wie bei den Dienen 1,2- und 1,4-Verknüpfungen auf.

Als Antikatalysatoren (Stabilisatoren, Polymerisationsverzögerer) finden hauptsächlich *Hydrochinon*⁴, *Pyrogallol*, *Guajacol*⁵, *Schwefel*, *Brom* und *Schwefelprodukte*⁶ sowie *Nitroverbindungen*⁷ technische Anwendung.

Von den (im Benzolkern substituierten) *Methoxystyrolen* finden sich in der Literatur einige Angaben. Nach PSCHORR und EINBECK⁸ kann man *o-Methoxystyrol* durch Säuren zur Polymerisation anregen. *p-Methoxystyrol* wird durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in ein Gemisch ätherlöslicher, benzollöslicher und unlöslicher Anteile zerlegt, was bezeugt, daß Produkte verschiedenen Polymerisationsgrades entstehen. Der Anteil an unlöslichen Polymeren soll mit der Steigerung der Reaktionstemperatur parallel gehen⁹. Je nach der zugesetzten Menge Jod als Katalysator lassen sich flüssige bzw. feste, glasartige Polymerisate gewinnen.

STAUDINGER und DREHER¹⁰ erhielten bei der Einwirkung von SnCl_4 bei Raumtemperatur aus *p-Methoxystyrol* ein hemikolloides Produkt in praktisch quantitativer Ausbeute. Die *thermische* Polymerisation führt zu eukolloiden Produkten. Die erhaltenen Ergebnisse lassen die Autoren vermuten, daß die Polymerisate die gleichen sind wie bei reinem Styrol, daher alle Angaben für Styrol auf das *p-Methoxystyrol* übertragen werden können.

o-Chlorstyrol soll sich auf Grund von Versuchen weder durch Wärme, noch durch Licht, noch durch Katalysatoren, wie *Benzoylperoxyd*, SnCl_4 , polymerisieren lassen¹¹.

Im Gegensatz dazu ist das Verhalten von *p-Methoxy- α -chlorstyrol*, das nach den Angaben von QUELET und ALLARD¹² schon durch den Sauerstoff der Luft bei Raumtemperatur in rot gefärbte polymere Produkte übergehen soll.

Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß an der *Äthylenbindung* halogenierte Styrolerivate sehr leicht unter dem Einfluß verschiedener Agenzien Halogenwasserstoff abspalten und in die ziemlich beständigen, schwer zur Polymerisation anzuregenden Acetylenprodukte übergehen.

¹ O_2 : Amer. P. 1855413; E. P. 355573; F. P. 709592. — Ozon, Ozonide: Amer. P. 1890060. Peroxyde: Amer. P. 1683404, 1881531, 1942531; E. P. 365217. — HF: DRP. 524220. — Alkalisalze: F. P. 695575. — Carbonyl: E. P. 340004. — SnCl_4 : Amer. P. 1720729. — Alkalimetalle: E. P. 355790. — N-Basen: F. P. 695576.

² STAUDINGER, HUSEMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

³ STAUDINGER, HEUER: Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1164 (1934).

⁴ Amer. P. 1550324.

⁵ E. P. 181365. — FOORD: J. chem. Soc. [London] 1940, 48.

⁶ MOUREU: C. R. heb. Séances Acad. Sci. 179, 237 (1924). — KRAKAU: Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 2161 (1878).

⁷ Amer. P. 1550323; E. P. 504765 und FOORD: l. c.

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2077 (1905).

⁹ STORBE, TÖPFER: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 484 (1924).

¹⁰ Liebigs Ann. Chem. 517, 95, 103 (1935).

¹¹ MARVEL, MOON: J. Amer. chem. Soc. 62, 45 (1940).

¹² C. R. heb. Séances Acad. Sci. 207, 1109 (1938).

p-Divinylbenzol. Peroxyde und Metallhalogenide, z. B. SnCl_4 , bringen diesen durch die zweite Vinylgruppe besonders leicht zur Polymerisation befähigten Kohlenwasserstoff zur Reaktion, wobei Produkte dreidimensionalen Charakters erhalten werden¹. Das stets in gewöhnlichem Styrol in geringer Menge vorhandene Divinylbenzol ist nach den letzten Untersuchungen auch die Ursache für die Bildung eines unlöslichen Polystyrols; es findet eine Mischpolymerisation unter Ausbildung vernetzter Kettenmoleküle statt.

Die Einwirkung von Metallhalogeniden und Floridin auf Propenylbenzol oder β -Methylstyrol haben gleichfalls STAUDINGER und DREHER² untersucht. Man erhält fast in allen Fällen unter Anwendung der genannten Katalysatoren hemikolloide Produkte vom Molekulargewicht 1000—3000. Am wirksamsten erweist sich Borfluorid als Katalysator.

Die Anlagerung der einzelnen Bausteine des Polymeren soll nicht nach den bei den Äthylenen bekanntem Prinzip der 1,2-Addition, sondern nach der 1,3-Addition erfolgen, da in den thermischen Abbauprodukten das Vorkommen von 1,4-Diphenylbutadien nachgewiesen werden konnte. Die Wärmepolymerisation allein führt nicht zur Bildung polymerer Produkte, womit der negative Einfluß der endständigen Methylgruppe deutlich in Erscheinung tritt. Bekanntlich wird auch bei den Butadienen das Vorhandensein einer freien endständigen $=\text{CH}_2$ -Gruppe als Bedingung zur Polymerisation durch Wärme vorausgesetzt.

Nach ERRERA³ kann das Propenylbenzol auch durch Na zur Polymerisation veranlaßt werden, jedoch bildet sich nur ein Dimeres gesättigter Natur (siehe Distyrol D, S. 438).

Durch Erhitzen mit konz. HCl unter Druck oder bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure in einer Kältemischung gelangt man vom Isopropenylbenzol oder α -Methylstyrol zu einem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ vom F. 52°, der wahrscheinlich das ungesättigte Dimere darstellt⁴. Phosphorsäure zeigt in der Hitze eine ähnliche Wirkung wie die soeben angeführten Säuren⁵, wenn man sie auf das entsprechende Carbinol einwirken läßt.

Mit Floridin entstehen aus dem Isopropenylbenzol bei Raumtemperatur di- und trimere Produkte (siehe Metallhalogenide als Katalysatoren)⁶. Nach STANLEY⁷ sollen aktive Bleicherden unter denselben Reaktionsbedingungen Polymerisate ungesättigter Natur mit dem Molekulargewicht 3000—4000 geben. Wird die Polymerisationsreaktion bei höherer Temperatur vorgenommen, so bilden sich Kohlenwasserstoffe gesättigter Natur.

Löst man Isopropenylbenzol in Benzol und läßt SnCl_4 oder BCl_3 darauf einwirken, so entstehen unter heftiger Reaktion dimere Produkte gesättigter Natur⁸. Daneben können auch höhere Polymere (trimeres, Kp. 172 bis 178°/0,1 mm; Tetrameres, Kp. 208—212°/0,1 mm, F. 127—129°) durch fraktionierte Fällungsprozesse abgetrennt werden. Alle erweisen sich gegen Br_2 als gesättigt. Mit BCl_3 allein erhält man nur Dimere neben wenig Trimeren.

¹ STAUDINGER, HUSEMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1619 (1935).

² Liebigs Ann. Chem. 517, 95, 103 (1935).

³ Gazz. chim. ital. 14, 509 (1884).

⁴ TIFENEAU: Ann. chim. France (8) 10, 158 (1907). — GRIGNARD: Chem. Zbl. 1901 II, 624.

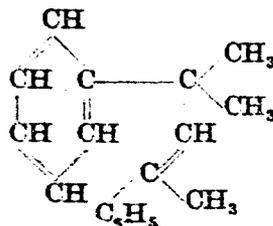
⁵ KLAGES: Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2639 (1902).

⁶ STAUDINGER, BREUSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 455 (1929). — LEBEDEV, FILONENKO: Ebenda 58, 166 (1925).

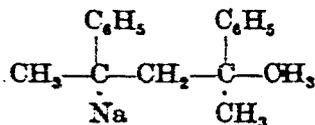
⁷ Chem. and Ind. 58, 1080 (1939).

⁸ STAUDINGER, BREUSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 442, 450 (1929).

Das gesättigte Dimere stimmt in seiner Struktur mit dem Dimeren (*D*) des Styrols grundsätzlich überein. Das durch *Wärme-* oder *Photopolymerisation* in Abwesenheit von Katalysatoren erhältliche Dimere ungesättigter Natur



kann durch die Einwirkung von Natrium weiteren Polymerisationen unterworfen werden¹. Als Zwischenprodukt konnte dabei folgende Verbindung festgestellt werden:



Die *Hochdruckpolymerisation* von *Isopropenylbenzol* bei 2000—10000 at und 100—150° führt zu Polymeren vom Molekulargewicht bis zu 5800. Dabei zeigt sich, daß *Benzoylperoxyd* und *trockenes HCl-Gas* keine Beschleunigung der Polymerisation, sondern lediglich eine Erhöhung der Ausbeute an niederen Polymerisationsprodukten bewirken². *Zinkchlorid* verhindert unter den genannten Bedingungen die Polymerisation vollständig. An Hand der Tabelle 20 sollen die Effekte der verschiedenen Katalysatoren auf die Ausbeute und Molekulargewichte der Polymeren gezeigt werden.

Tabelle 20. *Ausbeute und Molekulargewichte der Polymeren des α -Methylstyrols bei 120—125° und 4000 at in Gegenwart von Katalysatoren.*

Zeit in Stunden	Katalysator 0,25 % vom Gesamtgewicht	Monomeres %	Niedere Höhere		Gefundene Molekulargewichte der höchsten Polymeren
			Polymere %		
96	—	46,4	27,7	26,0	970—1050
96	trockenes HCl-Gas	21,5	51,9	26,0	860— 940
96	trockenes HCl-Gas	16,5	57,5	26,0	860— 940
48	Benzoylperoxyd	55,0	26,0	19,0	1000—1070
96	ZnCl ₂ wasserfrei	9,5	90,5	0,0	370— 380

Es hat den Anschein, als ob die Wirkung von ZnCl₂ der von SnCl₄ und anderen Halogeniden gleichkäme. Die durch Benzoylperoxydzusatz verminderte Ausbeute könnte mit der Bildung eines Oxydes, welches eine sehr geringe Polymerisationsfähigkeit aufweist, erklärt werden.

α -Methoxystyrol und *β -Acetoxystyrol* werden durch *Peroxydkatalysatoren* gleichfalls *nicht* zur Polymerisation angeregt³. Diese Erscheinung steht mit dem strukturellen Aufbau des Monomeren im Zusammenhang, wurde aber bisher in keiner Weise zu erklären versucht (siehe z. B. asymmetrisch substituierte Äthylene).

p-Propenyltoluol kann unter dem Einfluß von HCl in ein öliges Produkt vom Kp. 202—206°/18 mm übergeführt werden. Es dürfte sich um ein *ungesättigtes* Dimeres handeln⁴.

¹ BERGMANN, TAURADEL, WEISS: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1493 (1931).

² SAPIRO, LINSTRAD, NEWITT: J. chem. Soc. [London] 1987, 1784.

³ MARVEL, MOON: J. Amer. chem. Soc. 62, 45 (1940).

⁴ KLAGES: Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2253 (1902).

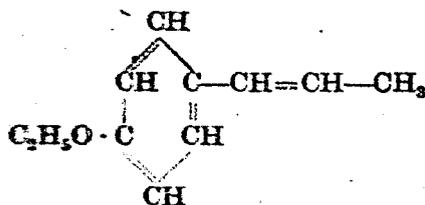
Anethol oder *p*-Propenylanisol. Behandelt man Anethol, welches in der gleichen Gewichtsmenge Toluol gelöst ist, bei -60 bis -80° mit 4% des Gewichtes an SnCl_4 und läßt 6 Stunden bei -60° und hierauf 30 Stunden bei 0° stehen, so kann man schließlich durch Methanolzusatz in fast quantitativer Ausbeute ein Polymerisat vom Erweichungspunkt $284-288^{\circ}$ erhalten¹. Das Polymerisat zerfällt beim Erhitzen auf 300° sehr leicht in monomere und dimere Produkte und in etwas 1,4-*p,p'*-Dimethoxydiphenylbutadien-1,3, was man als Beweis für den grundsätzlichen Aufbau der Polymeren auszuwerten versuchte.

Die Polymerisation in 1proz. Lösung führt zu Polymeren mit einem Polymerisationsgrad 5-9, in 10proz. Lösung jedoch zu solchen mit den Werten 12-17. Bei Temperaturen über 100° wird ausschließlich Dimeres (Kp. 180 bis $182^{\circ}/3$ mm) gebildet. Die allgemein bei tiefen Temperaturen erhaltenen Produkte besitzen kolloidalen Charakter und weisen Molekulargewichte von 1000 bis 11000 auf².

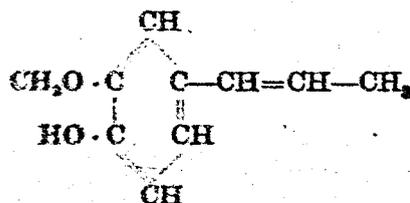
Neben Halogenen zeigen auch Säuren eine, wenn auch schwache, so immerhin merkbar polymerisierende Wirkung³.

Die Polymerisation von Anethol — allerdings in unreiner Form oder in Gemischen anderer Stoffe — wurde schon früher durch Einwirkung von Säure³, SnCl_4 oder SnCl_2 ⁴ zu erreichen versucht.

Das gleiche Verhalten zeigt auch das *p*-Äthoxypropenylbenzol. Mit Hilfe von Säuren oder SnCl_4 kann man bei tiefen Temperaturen Polymerisate vom Molekulargewicht 1000-5000 gewinnen. Bloßes Erhitzen führt ebenso wie beim Anethol zu keiner Polymerisation⁵.



Isosafrol. In der Literatur wird die Reaktion von 85proz. Schwefelsäure und SnCl_4 beschrieben⁶. Selbst bei 0° tritt heftige Reaktion ein, und es entstehen harzige Produkte, deren Reinigung und Fraktionierung jedoch nicht vorgenommen worden ist.



Isosafrol. Die Zugabe von SnCl_4 oder alkoholischer HCl führen in der Kälte zur Ausbildung eines dimeren Produktes, über dessen Struktur keinerlei Angaben gemacht wurden (vgl. Dimeres vom Methylisoeugenol)⁶. Läßt man Isosafrol ein Jahr lang in Abwesenheit von Jod am Lichte stehen, so soll sich ein dimeres Produkt vom

¹ STAUDINGER, DREIER: Liebigs Ann. Chem. 517, 97 (1935).

² STAUDINGER, DREIER: Liebigs Ann. Chem. 517, 97 (1935). — STAUDINGER, HANSEN: Helv. chim. Acta 12, 972 (1929). — Vgl. auch PUXEDU: Chem. Zbl. 1929 III, 270. — GIBSON, TERRASSE, MORTON: Ebenda 1898 I, 208.

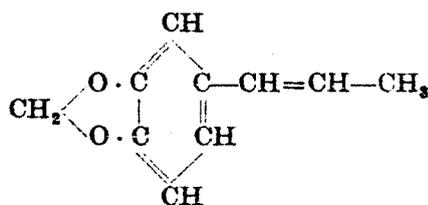
³ CARPUS: Liebigs Ann. Chem. 41, 63 (1842).

⁴ GEMMILL: J. prakt. Chem. 36, 274 (1845). — WILL: Liebigs Ann. Chem. 66, 237 (1848).

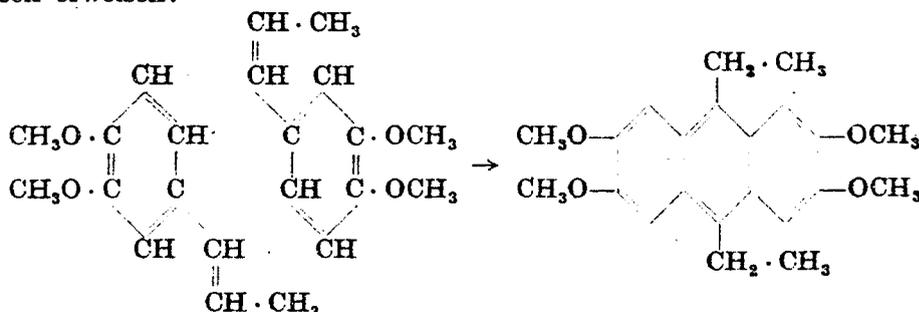
⁵ BRONN, HORNBERG: J. Amer. chem. Soc. 40, 825 (1918). — WHITE, KATZ: Canad. J. Res. 4, 467 (1931).

⁶ CHAMBERLAIN, STEIN: Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 1389 (1909).

F. 145—146° bilden. Daneben werden auch höhermolekulare Stoffe als Endprodukt angegeben. Über eine mögliche, durch Licht hervorgerufene Substitutionsreaktion innerhalb der langen Reaktionszeit wird nichts erwähnt.



Isoeugenolmethyläther wird nach monatelanger Belichtung in Anwesenheit von Jod neben höher molekularen Produkten in ein Dimeres vom F. 96° verwandelt¹. Eine ähnliche Wirkung zeigt auch *Mineralsäure*. Nach HAWORTH und MAVIN² soll sich ein durch Säure gebildetes Dimeres als 2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-diäthylanthracen erweisen:



was jedoch von HABASZTI und SZEKI³ bestritten wird.

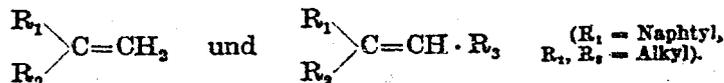
Zimtalkohol läßt sich durch Schwefelsäure (85proz.) bei 0° nur in harzige Produkte überführen⁴.

Eine Neigung zur Dimerisierung zeigt auch das *p-Isopropenylanilin* bei der Einwirkung von Säurespuren⁵.

Faßt man die hier aufgezählten Ergebnisse zusammen, so zeigt es sich, daß alle Propenylbenzole und ihre Derivate bei der Einwirkung von sauren Agenzien sehr leicht dimerisiert werden können.

α -*Vinylnaphthalin* dimerisiert sich nach SONISS⁶ bei der Einwirkung von Floridin oder Benzoylperoxyd leicht. Auch das α -*Naphthylpropen* kann mit den genannten Katalysatoren in ein Dimeres $C_{26}H_{24}$ verwandelt werden⁷. Dasselbe gilt für das α -*Naphthyl-2-buten-2*.

Grundsätzlich kann man bei Verbindungen vom Typus $R_1-CH=CH-R_2$ ($R_1 =$ Naphthyl, $R_2 =$ Alkyl) mit Hilfe von sauren oder peroxydischen Katalysatoren Dimerisierung erreichen, weniger ausgeprägt ist dieses Verhalten bei Verbindungen von der Form:



2. Asymmetrisch diaryliertes Äthylen.

Bei diesen Produkten tritt die Herabsetzung der Polymerisationsfähigkeit besonders in Erscheinung. Lediglich die Fähigkeit zur Bildung von Dimeren ist vorhanden.

¹ CLAMICIAN, SILBER: l. c. ² J. chem. Soc. [London] 1931, 1363.

³ Liebigs Ann. Chem. 503, 294 (1933). — Siehe auch MÜLLER, RALTSCHWA, PAPP: Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 692 (1942). ⁴ BROOKS, HUMPHREY: l. c.

⁵ v. BRAUN: Liebigs Ann. Chem. 472, 13, 40 (1929).

⁶ Chem. Zbl. 1939 II, 3276.

⁷ SONISS: Chem. Zbl. 1939 II, 3276. — SALKIND, SONISS: Ebenda 1937 I, 1934.

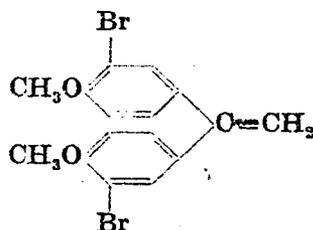
man zur 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-dicarbonssäure, d. h. es findet eine Dimerisierung im üblichen Sinne einer Alkalimetallpolymerisation statt¹.

Die *Autoxydation* des asymmetrischen Diphenyläthylens führt zur Bildung polymerer Diphenyläthylenperoxyde².

α-Phenyl-α-tolyläthylen. 10 g des monomeren Kohlenwasserstoffes werden in 200 ccm Eisessig gelöst und mit 20 ccm eines Eisessig-Schwefelsäuregemisches (4:1 Volumteile) versetzt. Nach 14 Tagen kann man Polymeres (7 g) vom F. etwa 80° isolieren. Nach Reinigung läßt sich ein kryst. Produkt gewinnen, das F. 113—114° zeigt und ein Molekulargewicht von 361 (Rast) (für Dimeres berechnet 358) besitzt³.

In der Arbeit wird der Hinweis gemacht, daß das rohe Polymerisat möglicherweise ein Gemisch zweier Dimerer sei, was mit nach den beim asymmetrischen Diphenyläthylen gemachten Erfahrungen ohne weiteres in Einklang zu bringen wäre. Leider haben die Autoren im vorliegenden Versuch eine genaue Trennung nicht unternommen, so daß es einer weiteren Bearbeitung vorbehalten bleiben muß, das Resultat zu überprüfen.

Asymmetrisches Ditolyläthylen wird unter den soeben angeführten Reaktionsbedingungen in ein Dimeres vom F. 108° verwandelt³. Löst man das Dimere, dessen Struktur nicht aufgeklärt ist, in konz. Schwefelsäure, so beobachtet man nach einiger Zeit eine vollständige *Depolymerisation*. Das gleiche Verhalten weisen auch das *α-Anisyl-α-phenyläthylen* und das *α,α'-Di-(3-brom-4-methoxyphenyl)-äthylen*³ auf. Die beiden Dimeren zeigen F. 112—114° bzw. 179—179,5°.



In den Arbeiten wird der polarisierende Einfluß der Substituenten im Benzolkern auf die Äthylenbindung und ihre Polymerisationsfähigkeit diskutiert und gezeigt, daß man durch Einführung entsprechender Gruppen oder Atome an den im Benzolkern möglichen Stellungen in der Lage ist, eine Zu- oder Abnahme der Polymerisationstendenz, gemessen an der Geschwindigkeit und Ausbeute der Reaktion herbeizuführen.

3. Symmetrisch diaryliertes Äthylen.

Stilben oder *α,β-Diphenyläthylen* kann mit Hilfe von AlCl_3 und HCl dimerisiert werden, wobei ein Dimeres vom F. 118—119° entsteht. Die von den Autoren vorgeschlagene Formulierung als 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutan ist sehr unwahrscheinlich⁴. Vielleicht handelt es sich um ein 1,2,3-Triphenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, das ja ebenfalls gesättigten Charakter besitzt. Auf mögliche Isomerisierung des Stilbens, wie sie z. B. bei der Einwirkung von BF_3 eintritt⁵, wurde nicht Rücksicht genommen.

Das durch *Photopolymerisation* des Stilben in verschiedenen Lösungsmitteln erhältliche dimere Produkt besitzt einen F. 163°⁶.

In den Arbeiten finden sich nirgends Angaben über die Bildung eines ungesättigten Dimeren, welches die Struktur eines 1,2,3,4-Tetraphenylbuten-1 haben müßte (vgl. dimeres Styrol).

¹ SCHLENK, BERGMANN: Liebigs Ann. Chem. 479, 58 (1930).

² STAUDINGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1078 (1925).

³ SCHMITZ-DUMONT, THÖMKE, DIEBOLD: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 178 (1937).

⁴ WIELAND, DORRER: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 404 (1930).

⁵ PRICE, MEISTER: J. Amer. chem. Soc. 61, 1595 (1939).

⁶ CIAMICIAN, SILBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 4129 (1902). — STOBBE: Ebenda 47, 2703 (1914).

4. Indene.

Bei der Einwirkung von 23—26 proz. Salzsäure erreicht man in 10—14 Stunden, daß sich *Inden* weitgehend polymerisiert. Die Ausbeute bewegt sich in den Grenzen von 68 bis 89% und das Verhältnis der dimeren Form zu höhermolekularen Produkten beträgt 5:1 bis 7:1¹.

Die genaue Untersuchung des Dimeren ergab das Vorliegen eines *ungesättigten* Körpers von der Struktur eines 2-(α -Hydrindyl-)indens, Kp. 145—160°/1—2 mm, F. 56°.

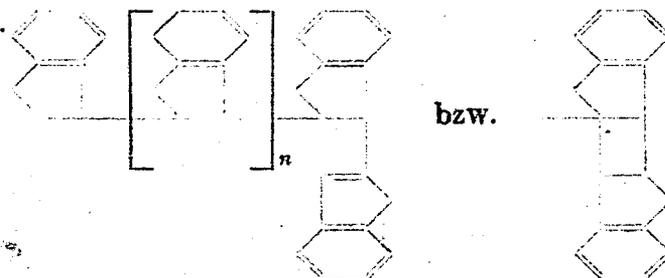


STOBBE und FÄRBER² haben daneben noch ein *gesättigtes* Dimeres erhalten.

Das isolierbare „Triinden“ stellt ein Gemisch Polymerhomologer dar, aus dem sich ein gesättigtes Produkt $(C_9H_8)_3$ vom F. 214° isolieren läßt. Auch die höheren Polyindene zeigen den Charakter einer gesättigten Substanz, da Brom nur sehr wenig und Nitrosylchlorid nicht angelagert werden¹.

Für die Struktur der Polymeren ist eine am Ende der Reaktionskette erfolgende *Ringbildung* zu Cyclobutanderivaten angenommen, was nach den bisherigen Ergebnissen der Umlagerung des ungesättigten in das gesättigte Dimere als wahrscheinlich zu betrachten ist².

Ein Strukturbeweis für das ungesättigte Dimere wurde von BERGMANN und TAUBADEL³ erbracht.



Mit 95 proz. Schwefelsäure wird ein weißes, amorphes Polymerisat vom F. 220 bis 280° erhalten, aus dem nach verschiedenen Reinigungsprozessen (Lösen in Benzol, Fällen mit Alkohol) Fraktionen erhalten werden können, die auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung Polymeren der Formel $(C_9H_8)_{16}$ bis $(C_9H_8)_{22}$ entsprechen würden⁴.

Das nebenbei isolierbare Diinden ist *ungesättigter* Natur (siehe oben) und zeigt Kp. 235 bis 246°/16 mm und F. 57—58°. Daneben soll sich noch ein zweites Dimeres bilden, das *gesättigt* erscheint und den F. 51° aufweist.

Mit 23 proz. Salzsäure erreicht man nach 10stündigem Kochen fast quantitative Polymerisation, während 24 proz. Schwefelsäure unter den gleichen Bedingungen nur 40% Dimeres neben unverändertem Ausgangsprodukt ergibt. 60 proz. Schwefelsäure bewirkt nach 2,5stündigem Erhitzen Polymerisation zu einem roten, dickflüssigen Öl (Kp. 230—231°) und Bildung von Dimeren in 60 proz. Ausbeute.

¹ RISI, GAUVIN: *Canad. J. Res., Sect. B* 18, 228 (1935).

² Ber. *dtsh. chem. Ges.* 57, 1838 (1924).

³ Ber. *dtsh. chem. Ges.* 65, 463 (1932).

⁴ STOBBE, FÄRBER: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 57, 1838 (1924). — STAUDINGER, ASHDOWN, BRUNNER, BRUSON, WEHLI: *Helv. chim. Acta* 12, 934, 950 (1929). — Vgl. auch KRAEMER, SPILKER: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 88, 2257 (1900).

Konz. Schwefelsäure führt unter geeigneter Kühlung zu Polymeren mit dem Polymerisationsgrad 11—12 (Molekulargew. gef. 1290—1400)¹.

Mit der katalytischen Wirkung von Phosphorsäure, die im wesentlichen den soeben genannten Säuren gleichzustellen ist, hat sich WEISSGERBER² beschäftigt.

Läßt man auf *Inden* in Chloroformlösung unter guter Kühlung bis zu 2% Zinntetrachlorid oder Antimonpentachlorid einwirken, so tritt unter Erwärmen eine Rotfärbung auf (*Komplexverbindung*), und es bildet sich eine viskose Masse. Durch Eingießen der Lösung in Alkohol unter entsprechendem Rühren wird die Komplexverbindung zerstört, und das gebildete Polymerisat scheidet sich als weißer Niederschlag ab³. Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Alkohol erreicht man eine weitgehende Reinigung. Die Molekulargewichtsbestimmung führt zu Werten von 2950 bis 3050 (kryoskopisch in Benzol), was einem Polymerisationsgrad von 25 bis 26 entsprechen würde.

Bei tiefen Temperaturen entstehen *höhermolekulare* (Molekulargewicht 3600), bei höheren hingegen erwartungsgemäß niedermolekulare Produkte (1500). Die Katalysatorkonzentration läßt sehr gut auch einen direkten Zusammenhang mit dem Polymerisationsgrad erkennen, eine Erscheinung, die nach bisher vorliegenden Kenntnissen über katalytisch beeinflusste Polymerisationsprozesse stets anzutreffen ist.

Von weiteren Katalysatoren, die zur Polymerisation von Inden Verwendung finden können, wären zu nennen: die Chlorverbindungen von Titan, Bor, Antimon, Arsen, Zink, Aluminium, Eisen und schließlich Phosphorpentoxyd³.

In der vorliegenden Arbeit wird für die Struktur der polymeren Produkte die kettenartige Verknüpfung nach RISI und GAUVIN⁴ angenommen, jedoch das Endglied als ein *ungesättigtes* Indenmolekül beschrieben, was auch mit der geringen Bromaufnahme in Einklang zu bringen wäre. Für das Diinden gilt daher auch die ungesättigte Form, das 2-(α -Hydrindyl)-inden.

SAPIRO⁵ will im Gegensatz zu der eben angeführten Arbeit bei der Polymerisation mit Zinntetrachlorid oder Schwefelsäure die Bildung sowohl eines *ungesättigten* als auch *gesättigten* dimeren Endgliedes in der Kette beobachtet haben und würde damit die Anschauung von RISI und GAUVIN⁴ einerseits und STAUDINGER und Mitarbeiter³ andererseits zu gleichen Teilen gelten lassen.

Faßt man die in den bisher aufscheinenden Arbeiten geäußerten Anschauungen zusammen, so bleibt zur weiteren Diskussion der Charakter des Endgliedes der polymeren Kette offen. Eine Überprüfung der Möglichkeit, das ungesättigte Di- oder Trimere durch Hitze und Druck oder durch Katalysatoren zu weiterer Polymerisation anzuregen, wurde zwar vorgenommen, jedoch das Resultat kann nicht als endgültig betrachtet werden, da grundlegende Einwände vorliegen⁶.

Die *thermische* Zersetzung der Polyindene im Hochvakuum mit oder ohne Zinntetrachlorid führt eine vollständige *Depolymerisation* zum Monomeren und etwas Dimeren herbei⁷ und könnte als Beweis für die Bautheorie nach RISI und GAUVIN⁴ gelten.

¹ STAUDINGER u. a.: Helv. chim. Acta 12, 936 (1929).

² Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 1439 (1911).

³ STAUDINGER und Mitarbeiter: Helv. chim. Acta 12, 936 (1929). — WHITBY, KATZ: J. Amer. chem. Soc. 50, 1160 (1928); Canad. J. Res. 4, 344 (1931). — STOBBER, FÄRBER: Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 1838 (1924).

⁴ Canad. J. Res., Sect. B 13, 228 (1935).

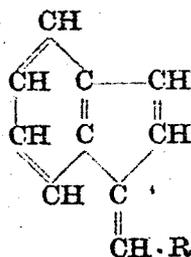
⁵ SAPIRO, LINSTEAD, NEWITT: J. chem. Soc. [London] 1937, 1787.

⁶ Vgl. z. B. die Bildung ungesättigten und gesättigten Distyrols.

⁷ WHITBY, KATZ: J. Amer. chem. Soc. 50, 1160 (1928); Canad. J. Res. 4, 344 (1931). Beachte die Bildung von Truxen.

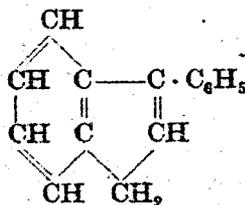
Bei der *Druckpolymerisation* von *Inden* kann ein katalytischer Einfluß von Sauerstoff, Peroxyden und Ozoniden (Diisobutenozonid) festgestellt werden¹. Die Bildung eines *autokatalytisch* wirksamen *Peroxydes* beim Stehen von Inden an freier Luft beschreiben HAMMICK und LANGRISH². Auf Zusatz von *Acetonitril* verschwindet diese katalytische Wirkung, d. h. die Bildung des Peroxydes wird verhindert.

Von weiteren Indenen, die auf ihre Polymerisationsfähigkeit unter dem Einfluß von Metallhalogenidkatalysatoren untersucht wurden, sind das *Benzalinden* und das *Cinnamalinden* zu nennen. Das erstgenannte Indenderivat wird in Chloroformlösung durch Antimonpentachlorid in ein gelbes Pulver vom F. 252—255° verwandelt, das ein Molekulargewicht von 1,174 aufweist und damit der hexameren Form entsprechen würde³.



Benzalinden R = C₆H₅-
Cinnamalinden R = C₆H₅·CH=CH-

Das *Cinnamalinden* wird durch Zinntetrachlorid in Chloroformlösung in fast quantitativer Ausbeute in ein Tetrameres verwandelt, da die Molekulargewichtsbestimmung den Wert 972 ergab. Der F. dieses Polymeren liegt bei 238—242°. Antimonpentachlorid an Stelle von Zinntetrachlorid wirkt überaus heftig³.



Mit der Wirkung von Jodwasserstoff und Zinntetrachlorid auf *3-Phenylinden* haben sich MARVEL und PACEVITZ⁴ beschäftigt. In fast quantitativer Ausbeute wird eine krystallisierte Form, die wahrscheinlich dem Dimeren entspricht, erhalten. Der F. liegt bei 156—157°.

Durch *Phenyl*substitution wird die Polymerisationsfähigkeit des Indens weitgehend *vermindert*, denn man beobachtet bei Anwendung bestimmter Katalysatoren nur Dimerisierung zu nicht näher gekennzeichneten Produkten. Säuren (Phosphorsäure, Schwefelsäure, Eisessig) erweisen sich als *wirkungslos*.

5. Fluorene.

Benzalfluoren wird durch Alkalimetallverbindungen organischer Natur dimerisiert⁵. Bei der Einwirkung von Triphenyläthylendinitrium tritt Umwandlung in das Dihydrodimere, 1,4-Di-biphenyl-2,3-diphenylbutan ein. Als

¹ HOUTZ, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 53, 1061 (1931). — BRIDGMAN, CONANT: Proc. nat. Acad. Sci. USA. 15, 680 (1929).

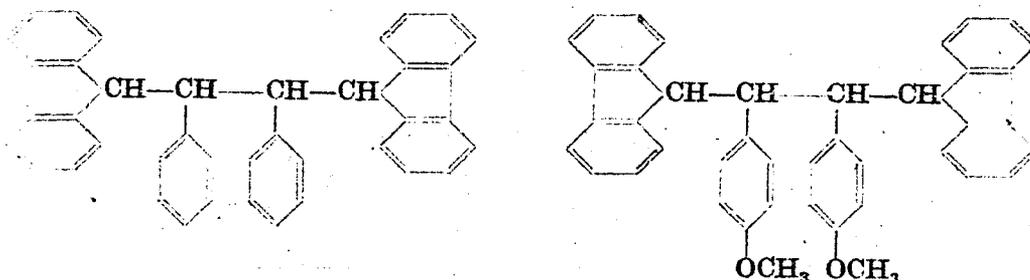
² J. chem. Soc. [London] 1927, 797. — Vgl. auch DOSTAL, RAFF: Z. physik. Chem., Abt. B 32, 117 (1936).

³ WHITBY, KATZ: J. Amer. chem. Soc. 50, 1170 (1928).

⁴ J. Amer. chem. Soc. 60, 2816 (1938).

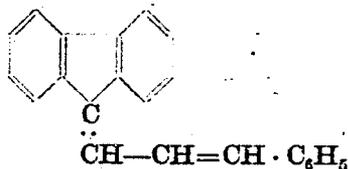
⁵ SCHLENK, BERGMANN: Liebigs Ann. Chem. 479, 55, 68 (1930).

Nebenprodukt (durch CO_2 -Einwirkung auf die dimere Alkalimetallverbindung entstanden) kann die β, β' -Diphenyl- α, α' -dibiphenylenadipinsäure isoliert werden.



Ebenso wie beim Benzalfluoren wirkt die Natriumverbindung des Triphenyläthylens unter gleichzeitiger Hydrierung auf Anisalfluoren dimerisierend¹. Man gewinnt das 1,4-Di-biphenylen-2,3-dianisylbutan durch Stehenlassen einer ätherischen Lösung der Ausgangssubstanz mit dem Katalysator in Form eines orangeroten Produktes, das nach Hydrolyse mit Alkohol die genannte dimere Form in weißen Krystallen ergibt.

Cinnamalfluoren wird in Chloroformlösung durch Antimonpentachlorid in ein dunkelgelbes Pulver verwandelt, das in etwa 80proz. Ausbeute anfällt. Der

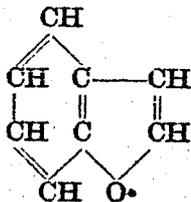


F. liegt bei 327—329°. Das Molekulargewicht wurde zu 2240 gefunden, was der Formel $(\text{C}_{22}\text{H}_{16})_3$ entsprechen würde. Eine Fraktionierung führt zu dem Ergebnis, daß ein Gemisch Polymerhomologer mit 4—12 Bausteinen vorliegt.

BCl_3 führt nur zu einem niedermolekularen Produkt (F. 195°). Weniger wirksam sind: TiCl_4 , SnCl_4 , WCl_6 , MoCl_5 , FeBr_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , CrO_2Cl_2 , NaCl , NaBr , NaJ , KCl , KBr , KJ , SeOCl_2 . Als sehr schwach in ihrer Wirkung erweisen sich: P_2O_5 und FeCl_3 , während H_2SO_4 , SbCl_3 , AsCl_3 , SiCl_4 , Na_2O_2 , B_2O_2 , O_2 , Benzoylperoxyd, BBR_3 , SnCl_2 , SnJ_4 , Hg_2Cl_2 , HgCl_2 und Halogenide von Cu, Cd, Pb, Bi, Zn, Ni und Co keinerlei Aktivität aufweisen².

6. Cumaron.

Reines Cumaron zeigt ein ausgeprägtes, wenn auch beschränktes Polymerisationsvermögen. Durch Aluminiumchlorid, starke Alkalien und starke Säuren vermag man eine Polymerisation herbeizuführen³, die bis zum tetrameren Pro-



¹ SCHLENK, BERGMANN: Liebigs Ann. Chem. 479, 55, 68 (1930).

² WHITBY, KATZ: J. Amer. chem. Soc. 50, 1168 (1928).

³ STOERMER: Liebigs Ann. Chem. 312, 243 (1900). — KRÄMER, SPILKER: Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 78 (1890); 33, 2257 (1900). — HILPERT, OSBORG: Brennstoff-Chem. 20, 81 (1939). — ROUTSCHINSKY: Chim. et Ind. 34, 766 (1935). — BOJANOWSKI, GIZINSKI, RABEK: Chem. Zbl. 1935 I, 2447.

dukt führen kann. Eine genaue Untersuchung der Konstitution der niedermolekularen Polymeren wurde bisher nicht vorgenommen.

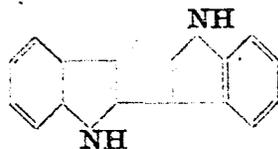
Technisch wird die Cumaronpolymerisation in großem Ausmaß durchgeführt, wobei meist Schwefelsäure als Katalysator Verwendung findet¹. Als Hauptteil findet sich Cumaron bekanntlich in der Solventnaphthafraktion (Kp. 160—180°).

7. Indole.

Bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf *Indol* in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung beobachtet man die Bildung von Di- und Triindol².

Wie aus den kinetischen Messungen hervorgeht, ist die *Säurekonzentration* von maßgebendem Einfluß. Bei gleichem p_H *verschiedener* Säuren ist die umgesetzte Indolmenge fast gleich.

Nach ODDO³ soll das Dimere einen Cyclobutanring enthalten, während die erstgenannten Verfasser² für das Diindol folgende Konstitution bewiesen haben wollen:



Beim *Skatol* oder α -*Methylindol* läßt sich wie beim Indol mit Säuren durch kinetische Messungen der Polymerisationsverlauf verfolgen⁴.

Das WHITMORESche Schema, wonach die Dimerisation mittels Säuren in der Bildung eines Carbeniumions durch *Protonenaddition* und Reaktion ohne nachfolgende Wasserstoffwanderung mit einem zweiten Molekül eines einfachen Äthylens besteht, dürfte nach den vorliegenden Versuchsergebnissen *nicht* zu Recht bestehen. Eine eingehendere Behandlung der einzelnen Anschauungen finden sich in einem eigenen Abschnitt (S. 352 ff.).

III. Die Gruppierung C=C—C=O.

Die Vereinigung von Carbonyl mit der Äthylenbindung in Nachbarstellung führt *nicht* zu der für konjugierte Doppelbindungssysteme zu erwartenden besonderen Reaktionsfähigkeit hinsichtlich der Polymerisation, sondern zu einer gleichsam durch negative Substituenten aktivierten Äthylenbindung (Einschränkung der Zahl der mesomeren Formen). Daher wird auch durch Eintritt weiterer negativer Reste (z. B. Phenyl) eine Erniedrigung der mäßigen Polymerisationsfähigkeit zu erwarten sein.

Im Falle einer Konjugation der C=O-Bindung zur aromatischen Bindung wird gleichfalls ein Absinken der Polymerisationstendenz aufscheinen, was in Analogie zu den zweifach symmetrisch arylierten Äthylenen zu setzen ist, denn man beobachtet nur die Fähigkeit, dimere Produkte zu bilden. Auf *Assoziationserscheinungen* in Systemen mit der C=C—C=O-Gruppierung muß besonderes Augenmerk gerichtet werden.

¹ BOYE: Chemiker-Ztg. 64, 357 (1940). — RUTMANN: Chem. Zbl. 1938 II, 1681. — STEPANENKO, GLUSMAN: Ebenda 1939 II, 3639. — DRP. 270993, 420465; Amer. P. 1360665, 1416062; E.P. 160148. — Andere Polymerisationsmittel: AlCl₃ DRP. 392090; FeCl₃ DRP. 394217.

² SCHMITZ-DUMONT, HAMANN, DIEBOLD: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 205, 216 (1938). — KOZUMI, TITANI: Bull. chem. Soc. Japan 13, 307 (1938). — KELLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 726 (1913). — SCHOLTZ: Ebenda 46, 1084 (1913).

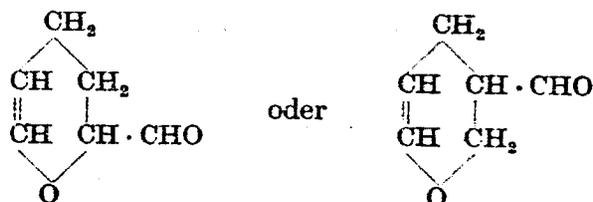
³ Gazz. chim. ital. 63, 898 (1933).

⁴ SCHMITZ-DUMONT, TERHORST: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 240 (1935). — SCHMITZ-DUMONT: Liebigs Ann. Chem. 514, 267 (1934).

1. Lineare Verbindungen.

a) Aldehyde.

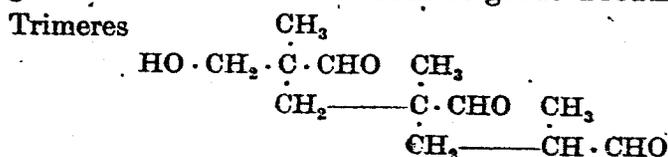
Acrolein wird in Furanlösung durch Spuren von Schwefeldioxyd dimerisiert. Ohne nähere Angaben wird für das Dimere folgende Konstitution angenommen,



was einer Addition im Sinne der DIELS-ALDERSchen Reaktion entsprechen würde. Inwieweit daher von einem katalytischen Effekt gesprochen werden kann, muß einer weiteren Bearbeitung vorbehalten bleiben¹.

Wird das Acrolein durch Behandlung von Glycerin mit Schwefelsäure oder Schwefeldioxyd hergestellt, so kann man beim Erhitzen des Reaktionsgemisches stets nach einiger Zeit die Bildung dunkelbrauner, in Wasser und Alkohol löslicher Harzmassen beobachten².

Die durch Einwirkung von Alkali auf α -Methylacrolein hervorgerufene Reaktion ist keine reine Polymerisation, da auch ein Mol Wasser in das Polymerisat eingebaut wird³. Isoliert wurden folgende Produkte:



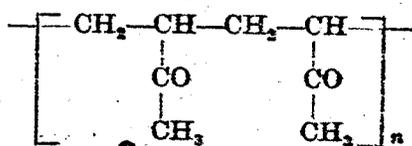
(Kp. 113—118°/12 mm), Tetrameres (Kp. 159—164°/12 mm) und ein Pentameres (Kp. 175—180°/9 mm).

Von anderen ungesättigten Aldehyden — mit Ausnahme von *Crotonaldehyd*⁴ — sind in der Literatur keinerlei katalytisch beeinflusste Polymerisationsprozesse näher beschrieben.

Die Behandlung von *Zimtaldehyd* mit 85proz. Schwefelsäure bei 0° führt unter exothermer Reaktion zu harzigen Produkten, aus denen keine näher definierten Substanzen isoliert wurden⁵.

b) Ketone.

Wird frisch destilliertes *Methylvinylketon* nach Zusatz von 0,5% Benzoylperoxyd unter Rückfluß auf 60° erhitzt, so tritt Polymerisation ein⁶. Das erhaltene Polymerisat stellt nach der Reinigung eine schwachgelbe, klare, zähe Masse dar, die in Kohlenwasserstoffen und Alkohol unlöslich ist. Für die Struktur des polymeren Produktes wird folgende Formel als Ausdruck gewählt:



¹ SCHERLIN, BERLIN, SSEREBRENNIKOWA, RABINOWITSCH: Chem. Zbl. 1939 I, 1971. — Vgl. ALDER: Liebigs Ann. Chem. 514, 204 (1934). — Spuren von Sauerstoff beschleunigen die Polymerisation zu höheren Polymeren [Chem. Reviews 169, 621 (1919)].

² USHAKOV, OBRADINA: Ind. Engng. Chem. 25, 997 (1933).

³ GILBERT, DONLEAVY: J. Amer. chem. Soc. 60, 1737 (1938).

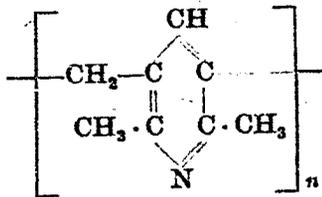
⁴ DUCHESNE, DELEPINE: Bull. Soc. chim. France 35, 1311 (1924).

⁵ BROOKS, HUMPHREY: J. Amer. chem. Soc. 40, 825 (1918).

⁶ MARVEL, LEVESQUE: J. Amer. chem. Soc. 61, 3234 (1939); 60, 280 (1938).

Das Dimere, Octen-1-dion-3,7 läßt sich *nicht* polymerisieren¹. An und für sich zeigt das Methylvinylketon die ausgeprägte Fähigkeit, *spontan* zu polymerisieren, Peroxyde beschleunigen jedoch außerordentlich².

Wird das gewonnene Polymere mit *Hydroxylamin* behandelt, so erhält man ein Polydioxim, welches mit alkoholischer Salzsäure sich in ein Polypyridinderivat verwandeln läßt³.



Damit ist der Beweis für die 1,5-Diketonnatur des einfachen Bausteines der Polymeren geliefert. Durch Einwirkung von Natriumhypochlorit in wässriger Dioxanlösung gelangt man zu einer Polyacrylsäure⁴.

Über die mögliche Katalyse von Sauerstoff (Luft) bei der *Hochdruckpolymerisation* (5500—6000 at) des Methylvinylketon wird in der Literatur berichtet⁵.



Methylisopropenylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}=\text{CH}_2$. Durch Einwirkung von Natrium im *Sonnenlicht* bei 60° erreicht man eine Polymerisation zu niedermolekularen Produkten. Die *Emulsionspolymerisation* führt zu dem gleichen Resultat. Das durch Wärmeerwirkung erhältliche Dimere besitzt die Struktur eines 2,6-Dimethylocten-3,7-dion, wodurch der Polymerisationsmechanismus in den ersten Stadien im üblichen Sinne verlaufend erkennbar wird⁶.

Als ausgezeichnete Polymerisationsverhinderer erweisen sich — wie voraussehen — die *Polyphenole* (*Hydrochinon*, *Pyrogallol* usw.). Da die Polymerisate des Methylisopropenylketons hauptsächlich *technische* Bedeutung besitzen, findet man nähere Angaben über Katalysatoren und entsprechende Verfahren in den aufscheinenden Patentschriften⁷.

Mit 3% Diisobutenoxyd versetztes *Crotonalaceton* oder *3,5-Heptadien-2-on* zeigt nach einer Woche bei 100° ein Ansteigen der Viscosität, was auf eine eingetretene Polymerisationsreaktion schließen läßt⁸. *Crotonalaceton*, *Dicrotonylidenaceton*, *3-Methyl-3,5-heptadien-2-on*, *Furylhexadienon* (aus Furylacrolein und Aceton), *Difurylcrotonylidenaceton* und *Furylheptadienon* (aus Furylacrolein und Methyläthylketon) lassen sich nach den in der Literatur gemachten Angaben mittels Natriummetall in zähe, harzartige Massen verwandeln⁹.

Benzalaceton soll sich unter der Einwirkung von Metallhalogeniden oder Sauerstoff bzw. Peroxyden katalytisch in seiner Polymerisation beeinflussen lassen¹⁰. Nähere Angaben über irgendwelche isolierte und definierte Produkte werden nicht gemacht¹¹.

¹ Vgl. DRP. 227177.

² MORGAN, MEGSON, PEPPER: Chem. and Ind. 1938, 885. — DRP. 555859; Amer. P. 1755099, 1896161, 2005295, 2088557.

³ MARVEL, LEVESQUE: J. Amer. chem. Soc. 61, 3234 (1939); 60, 280 (1938).

⁴ KERN: Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, S. 57. Berlin 1939.

⁵ STARKWEATHER: J. Amer. chem. Soc. 56, 1870 (1934).

⁶ MORGAN, MEGSON, PEPPER: Chem. and Ind. 1938, 885. — PEPPER: Brit. plast. mould. Prod. Trader 10, 609 (1939).

⁷ Amer. P. 2088577; E.P. 450305, 451723, 451725, 454232, 456442, 460239, 474242. ⁸ HOUTZ, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 55, 1614 (1933).

⁹ TSCHELINZEW, KUSNETZOWA: Chem. Zbl. 1940 I, 2948.

¹⁰ COURTOT, OUPKOFF: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 191, 416 (1930). — HOUTZ, ADKINS: l. c.

¹¹ Die beiden stereoisomeren Formen dieses Ketons verhalten sich bei der Polymerisation verschieden [BARONI: Unveröffentlicht].

Benzalacetophenon kann mit Hilfe von Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid in ein kristallisiertes Dimeres (F. 134°) überführt werden, für das noch die alte Cyclobutanstruktur angenommen wird. Eine genaue Wiederholung dieses Vorganges wurde bisher nicht durchgeführt, so daß ein endgültiges Bild über die Konstitution des Dimeren nicht gegeben werden kann¹.

Dibenzalacetone oder *Distyrylketone* in Benzollösung zeigt ebenso wie das Crotonalacetone bei der Einwirkung von Diisobutenozonid (100°) nach einiger Zeit ein Ansteigen der Viscosität, das ohne Katalysatorzusatz ausbleibt². Das schließlich zu isolierende Polymerisat ist gummiähnlicher Natur.

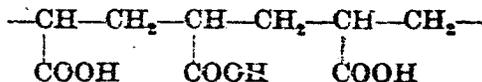
Durch *Licht* bei gleichzeitiger Anwesenheit von Uranylchlorid soll sich allmählich ein Dimeres mit Cyclobutanringstruktur bilden³.

c) Säuren.

Die Carbonylgruppe (der Carboxylgruppe) übt auf die Äthylenbindung nur dann polymerisationserhöhend, wenn sie in Nachbarstellung sich befindet und die Äthylengruppe einen *freien* CH₂-Rest enthält. Die in Betracht kommenden Säuren zeigen in Form ihrer *Ester* eine erhöhte Tendenz zu polymerisieren. Die Erscheinung der Polymerisationsreaktion erinnert an die halogenierter Vinyl-derivate und Vinylester; besondere Analogie findet man im Verhalten der üblichen Metallhalogenidkatalysatoren, die sich hier gleichfalls infolge Bildung stabiler Komplexverbindungen als unwirksam erweisen.

Bei der *Acrylsäure* wirkt die Anwesenheit von Sauerstoff bei der *Photopolymerisation* verzögernd, gleichgültig, ob die Säure als solche oder in Lösung vorliegt⁴. Eine ähnliche Erscheinung wird auch am Vinylacetat beobachtet⁵.

Für die Struktur der *polymeren* Acrylsäure wird folgendes Formelbild angegeben:



Ganz *reine* Acrylsäure polymerisiert in wässriger Lösung in Abwesenheit von Sauerstoff, selbst beim Erhitzen auf höhere Temperaturen *nicht*.

Metallhalogenide weisen *keine* katalytische Wirkung auf, da sie mit der Säure Komplexverbindungen eingehen, die sich als stabil erweisen. *Oxoniumverbindungen* von Metallhalogeniden zeigen dieselbe Eigenschaft⁶.

Am *Acrylsäurechlorid* beobachtet man einen Unterschied im Verhalten, je nach der Art der Darstellung des Chlorids. Wurde das Chlorid mittels *Phosphoroxchlorid* gewonnen, so läßt es sich in Tetrachlorkohlenstofflösung beim Erhitzen mittels *Benzoylperoxyd* zu einer schwach gelb gefärbten Masse in 45proz. Ausbeute polymerisieren. Das mit Hilfe von *Thionylchlorid* gewonnene Säurechlorid polymerisiert unter diesen Bedingungen *nicht*⁷. Ob die negative Wirkung von *Schwefelverbindungen* dabei eine Rolle spielt, ist zwar nicht nachgewiesen, kann aber als wahrscheinlich angenommen werden (siehe S. 391, Wirkung von *Schwefelverbindungen* beim asymmetrischen Dichloräthylen).

Acrylsäureester, CH₂=CH·COOR (R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇), werden durch Peroxyd enthaltenden Äther in zähe, kautschukähnliche Produkte vom Molekulargewicht 175000 verwandelt⁸.

¹ WIELAND: Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1147 (1904).

² HOUTZ, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 55, 1614 (1933).

³ PRAETORIUS, KORN: Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2744 (1910).

⁴ STAUDINGER, KOHLSCHÜTTER: Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2091 (1931). — STAUDINGER, URECH: Helv. chim. Acta 12, 1127 (1928). — STAUDINGER: Buch, S. 287, 333. — Vgl. auch KERN: Z. physik. Chem., Abt. A 161, 249, 283 (1938).

⁵ STAUDINGER, SCHWALBACH: Liebigs Ann. Chem. 468, 32 (1931). S. 393 ff.

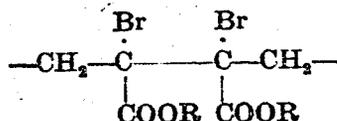
⁶ E. P. 456147. ⁷ MARVEL, LEVESQUE: J. Amer. chem. Soc. 61, 3244 (1939).

⁸ STAUDINGER, TROMMSDORF: Liebigs Ann. Chem. 502, 209 (1933). — F. P. 765272.

Den beschleunigenden Einfluß von Alkali aus dem Glas der Reaktionsgefäße beschrieben BREITENBACH und RAFF¹. Man kann hier so wie beim Vinylacetat eine Reaktion des Esters (Verseifung) annehmen.

α -Halogenacrylsäureester, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Hal})\cdot\text{COOCH}_3$ (Hal = Cl, Br), werden in Toluollösung mittels Benzoylperoxyd in guter Ausbeute nach einigen Stunden in weiße, amorphe Produkte umgewandelt, die ein Molekulargewicht von etwa 11 500 aufweisen². Beim α -Bromacrylester eignet sich besser Dioxan als Lösungsmittel.

Für die Struktur wurde auf Grund von eingehenden Modellversuchen und Vergleich der Reaktionsfähigkeit mit α, α' -Dibrombernsteinsäure als Baustein der Polymeren folgende Formel festgelegt:



was im Widerspruch zu der Annahme STAUDINGERS über den Bau der Polyacrylsäuren steht³.

Durch Behandlung der beiden Polyhalogenacrylester mit Kaliumjodid (schlechter Zink) gewinnt man ein halogenfreies Produkt von wahrscheinlich folgendem Bau:



das angeblich gleichfalls polymerisationsfähig sein soll.

An der Methacrylsäure konnte die polymerisierende Wirkung von Mineralsäuren beobachtet werden, doch fehlen nähere Angaben über besondere Reaktionsbedingungen und den Bau der polymeren Produkte⁴. Methacrylsäureester, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOR}$ (R = CH_3 und andere Alkyle) können durch Benzoylperoxyd oder Sauerstoff zur Polymerisation besonders angeregt werden. STRAIN⁵

hat den Einfluß der Temperatur und der Katalysatorkonzentration auf die Größe bzw. den Polymerisationsgrad eingehend untersucht und die Ergebnisse tabellarisch (Tabelle 21) festgehalten.

Die Tabelle veranschaulicht die Abhängigkeit der Molekülgröße von der Temperatur und Katalysatorkonzentration (Benzoylperoxyd) bei der Polymerisation einer 10proz. methylalkoholisch-wässrigen Lösung von Methacrylsäuremethylester.

Mit der Polymerisation durch Licht in Anwesenheit von Sauerstoff hat man sich gleichfalls beschäftigt und dabei einen katalytischen Effekt des Sauerstoffes feststellen können⁵.

In allen Fällen besitzen die erhaltenen Polymeren hohe Erweichungspunkte und sind in aliphatischen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen unlöslich.

Als negative Katalysatoren werden Polyphenole genannt. Nach MELVILLE⁶ soll bei der Photopolymerisation des Methacrylsäureesters in Dampfform Sauer-

Tabelle 21.

Temperatur	Molekulargewicht in 1000 bei Katalysatorzusatz von			
	0%	0,1%	0,5%	1,0%
65°	166	140	130	112
80°	112	106	78	72
100°	110	94	74	54

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1107 (1936).

² MARVEL, COWAN: J. Amer. chem. Soc. 61, 3156 (1939). — Über die angeblich gleichartige Wirkung von BF_3 , siehe MARVEL, RIDDLE: Ebenda 62, 2686 (1940).

³ Buch, S. 333ff.

⁴ MYÖREN: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1228 (1897). — BISCHOFF, WALDEN: Liebigs Ann. Chem. 279, 110 (1895).

⁵ Ind. Engng. Chem. 30, 345 (1938); 28, 1160 (1936).

⁶ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 163, 511 (1937); 167, 99 (1938).

stoff die Bildung der Wachstumzentren und somit den Reaktionsbeginn hemmen. Ähnliche Wirkung zeigen Wasserstoff und Jod. Man findet somit hier die gleiche Erscheinung wie bei der Photopolymerisation von Vinylhalogeniden.

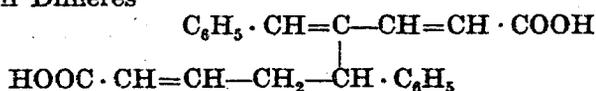
Eine gleichartige Wirkung wie Peroxyde soll auch das Ozonid des Methacrylsäuremethylesters ausüben¹.

Die technische Bedeutung der *Acrylsäure-* und *Methacrylsäureester-Polymeren* spiegelt sich in den zahlreichen Patentschriften wider, wobei meist Peroxyde als Beschleuniger zur Anwendung gelangen².

In letzter Zeit konnte auch bei Neutronen eine polymerisierende Wirkung auf *Methacrylsäureprodukte* nachgewiesen werden³.

Erhitzt man *Sorbinsäureäthylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, mit *Pinenozonid* einige Tage auf 100° , so beobachtet man ein Ansteigen der Viscosität, die ohne Katalysatorzusatz ausbleibt⁴.

Cinnamalelessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$, kann durch Sauerstoff und Salzsäure in ein Dimeres

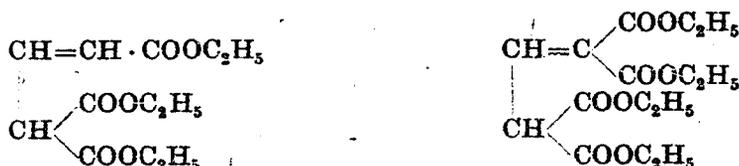


übergeführt werden, das sich von dem Photodimeren mit der Cyclobutanstruktur wesentlich unterscheidet⁵.

Die *Hochdruckpolymerisation* von *Fumarsäurediäthylester* (2000 at, 22 Stunden) führt mit *Benzoylperoxydzusatz* in 95proz. Ausbeute zu Polymeren⁶.

Ob die *Photopolymerisation* des *Itaconsäureäthylesters*, $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, die zu glasartigen, farblosen Produkten führt, durch Säure katalytisch beeinflusst wird, bedarf einer näheren Prüfung⁷.

Sowohl *Isaconitsäureäthylester* als auch *Dicarboxylglutaconsäureäthylester*



sollen angeblich durch *Pyridin* oder *Piperidin* zu Dimeren mit Cyclobutanringssystemen polymerisieren. Es scheint eher ein *Kondensationsvorgang* durch Alkalkwirkung vorzuliegen⁸.

2. Cyclische Verbindungen.

Chinone enthalten die $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -Gruppe in zweifacher Form cyclisch angeordnet und weisen daher im geringen Maße eine Polymerisationsfähigkeit auf.

Anlaß für die Polymerisation (Kondensation) von Chinonen besteht bei der in saurer Lösung vorhandenen Addition eines Protons am Carbonylsauerstoff. In alkalischer Lösung tritt an Stelle des Protons die Alkalkation. Dieser Addition folgt ein Zerfall der mit der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe konjugierten Doppelbindung, so daß ein Elektronenmangel am α -C-Atom und damit eine Abstoßung des H-Atoms

¹ NORRISH, BROOKMAN: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 171, 147 (1939). — Siehe Seite 318,

² Amer. P. 2 129 663, 2 129 664; E. P. 490 007, 493 615. — Vgl. auch die Zusammenstellung in Ind. Engng. Chem. 28, 1160 (1936).

³ HOPWOOD, PHILLIPS: Nature [London] 143, 640 (1939).

⁴ HOUTZ, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 55, 1614 (1933).

⁵ STOBBE, HENSEL, SIMON: J. prakt. Chem. (2) 110, 132 (1925).

⁶ STARKWEATHER: J. Amer. chem. Soc. 56, 1870 (1934).

⁷ STOBBE, LIPPOLD: J. prakt. Chem. 90, 340 (1914).

⁸ GUTHZETT, WEISS, SCHAEFER: J. prakt. Chem. 80, 439 (1909).

eintritt. In die vorhandenen Lücken treten die einzelnen Moleküle unter Ausgleich der Ladungsdifferenz ein¹.

p-Chinon bzw. Benzochinon. 20 g auf 0° gekühltes Chinon werden mit 70 cm Pyridin von 0° übergossen und allmählich unter beständigem Schütteln der Raumtemperatur angeglichen. Nach 12 Stunden wird von den Resten ungelöst gebliebenen Chinons abfiltriert. Nach 24 Stunden beginnen sich aus der braun gefärbten Lösung Krystalle abzuscheiden. Nach einer Woche wird der Brei abgesaugt, mit etwas Pyridin gewaschen und einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Aus dem Filtrat lassen sich noch weitere Mengen unreinen Polymerisates abtrennen.

Man erhält 4 g (Mutterlage 6 g) ockergelbe Täfelchen vom F. 217° (Zers.), Produkt I.

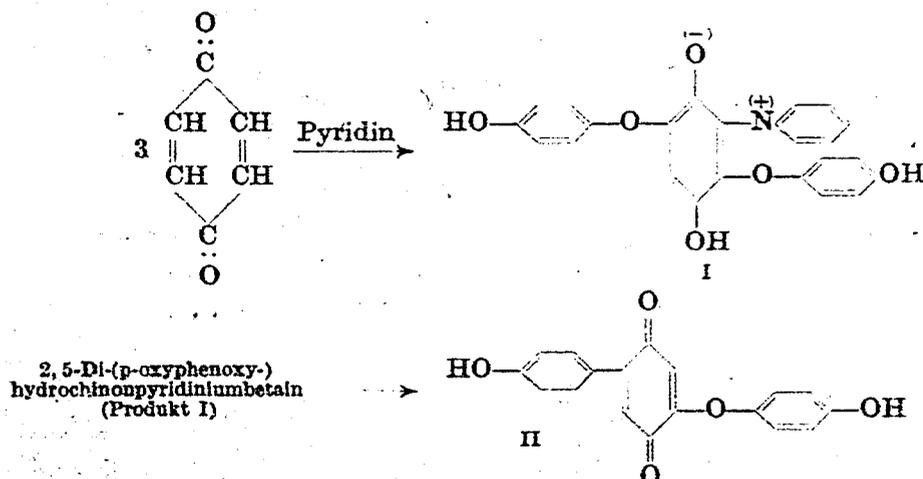
Durch scharfes Einengen des Pyridinfiltrates der zweiten Krystallisation am Wasserbade gewinnt man rotgelbe Krystalle vom F. 240—250°, Produkt II.

Produkt I = Betain des trimeren Chinons.

Produkt II = trimeres Chinon.

Wird das Produkt I mit Essigsäure oder wasserfreier Ameisensäure oder gar mit Nitrobenzol behandelt, so gewinnt man ein reines Produkt II vom F. 255—256°.

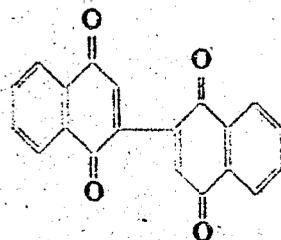
Für den Reaktionsmechanismus wurde folgende Formulierung vorgeschlagen:



Das Produkt II, das reine Trimere, ist demnach 2,5-Di-(*p*-oxyphenoxy-)benzoquinon-1,4. Ähnlich wie Pyridin wirken auch α -Picolin und Chinolin².

Das trimere Benzochinon geht mit Ameisensäure, Essigsäure und Nitrobenzol sehr leicht Molekülverbindungen ein.

Löst man α -Naphthochinon in Alkohol und behandelt bei 60° mit einem Gemisch von Chinolin und Eisessig, so gewinnt man nach einigen Stunden Reaktionszeit in 65—70 proz. Ausbeute das um zwei Wasserstoffatome ärmere Dimere:

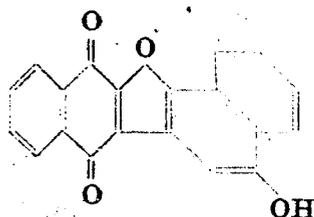


2,2'-Dinaphthyl-1,4,1',4'-dichinon

¹ Siehe ERDTMANN: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 143, 177, 193, 223, 228 (1933).

² DIELS, PREISS: Liebigs Ann. Chem. 543, 94 (1939). — DIELS, KASSEBART: Ebenda 580, 51 (1937).

das beim Erhitzen leicht in das 4'-Oxy-2,2'-dinaphtho-3,1'-furanchinon-1,4 übergeht¹.



Wird mit Pyridin als Katalysator gearbeitet, so erhält man das Dimere in nur 30proz. Ausbeute und als Nebenprodukt bildet sich bis zu 15% Triphthaloylbenzol¹.

Bei der Trimerisierung der Chinone beobachtet man mitunter auch die Bildung hochkondensierter Ringsysteme unter *Wasserabspaltung*. Es tritt somit ein *Kondensationsprozeß* auf und wird als solcher im Abschnitt Kondensationsprozesse gesondert behandelt².

IV. Die Gruppierung C=C—C=N—.

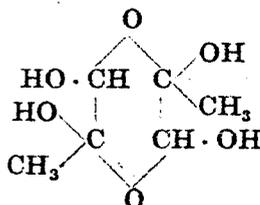
Hierüber finden sich in der Literatur nur Patentangaben über die durch Katalysatoren hervorgerufene Polymerisation von α -Vinylpyridinen³.

V. Die Gruppierung O=C—C=O.

Eine besondere Neigung zur Bildung polymerer Produkte weisen die α -Dialdehyde und diejenigen α -Diketone auf, welche befähigt sind, *Enolformen* zu bilden. Vielfach äußert sich die Reaktionsfähigkeit in einer spontanen Polymerisation, nur in den seltensten Fällen wurden katalytische Einflüsse als wirksam gefunden.

Methylglyoxal. Spuren von Wasser scheinen die Bildung niedermolekularer Produkte zu begünstigen, denn in der Literatur finden sich Angaben über die in wässriger oder schwach-saurer Lösung dargestellten Di-, Tri- und Tetrameren⁴.

Das Dimere nach BERSIN⁵ soll folgende Struktur besitzen:



Die trimeren Formen nach MEISENHEIMER⁶ und das Tetramere nach HARRIES und TÜRK⁷ sind in ihrer Struktur noch nicht festgelegt.

Diacetyl oder Butandion-2,3 kann durch Behandlung mit HCl unter Eiskühlung in eine trimere Form umgewandelt werden⁸. Das Trimere stellt weiße Prismen vom F. 105° dar und wird beim Destillieren teilweise *depolymerisiert*. Durch Behandlung mit eisgekühlter KOH soll ein Dimeres entstehen. Wahrscheinlich handelt es sich im vorliegenden Fall um ein Aldol.

¹ PUMMERER, PFAFF, RIEGELBAUER, ROSENHAUER: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1626 (1939). ² Vgl. ERDTMANN: l. c. ³ F.P. 849 126; Ital.P. 369 778.

⁴ DE MOULDS, RILEY: J. chem. Soc. [London] 1938, 621.

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 560^m (1936).

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2637 (1912).

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. 88, 1632 (1905). — Vgl. auch HAHN, SCHALES: Ebenda 67, 1816 (1934).

⁸ DIELS, JOST: Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 3290 (1902). — DIELS, BLANCHARD: Ebenda 47, 2355 (1914).

D. Die kumulierte Doppelbindung.

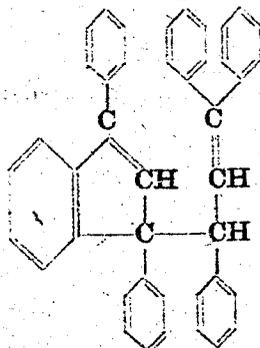
Die kumulierte Doppelbindung oder Allengruppierung besitzt eine besonders ausgeprägte Polymerisationsfähigkeit, jedoch fehlt das Bestreben, hochmolekulare Produkte zu bilden.

An dieser Stelle muß auch auf die möglichen Übergänge zwischen Allenkohlenwasserstoffen und Acetylenhomologen hingewiesen werden¹, wodurch in manchen Fällen das Reaktionsbild verwischt erscheint.

I. Die Gruppierung C=C=C (Allene).

⁶ *Allen* selbst ist — abgesehen von der untersuchten Wirkung von α -Teilchen² — in der Literatur hinsichtlich der Beeinflussung seiner Polymerisation durch Zusätze an keiner Stelle erwähnt. Das *asymmetrische Dimethylallen*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, kann sowohl durch Schwefelsäure³ als auch durch Floridin⁴ in terpenähnliche Produkte verwandelt werden. Nähere Angaben über den möglichen Reaktionsmechanismus und den Bau der entstehenden Polymeren werden nicht gemacht.

Bei der Behandlung von Diphenylstyrylcarbinol mit Säuren sollte sich das monomere *Triphenylallen* bilden, was aber nicht zutrifft, denn man gewinnt ein dimeres Produkt von wahrscheinlich folgender Struktur:



Ob die Säure das zu erwartende Monomere dimerisiert, kann nicht entschieden werden, da man das reine Triphenylallen nie in Händen hatte⁵.

II. Die Gruppierung C=C=O (Ketene).

Die Ketengruppe, die man als einseitig negativ substituierte Äthylenbindung ansprechen kann, zeigt eine starke Neigung einerseits zur Bildung dimerer, andererseits zur Bildung hochmolekularer Produkte.

Nach den vorliegenden Untersuchungen dürfte *Sauerstoff keine* katalytische Wirkung auf den Polymerisationsvorgang des reinen Ketens ausüben⁶. Über die Struktur der Dimeren liegen ausreichende, aber manchmal widersprechende Angaben vor⁷.

¹ FAWORSKY: J. prakt. Chem. (2) 44, 208 (1891). — SLOBODIN: J. Chim. gen. (USSR) 5, 48 (1935); 7, 1664 (1937).

² HEISIG: J. Amer. chem. Soc. 53, 3245 (1931).

³ KONDAKOW: J. russ. physik.-chem. Ges. 24, 513 (1892).

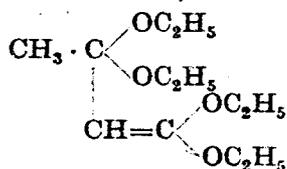
⁴ LEBEDIEW, FILONENKO: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 163 (1925).

⁵ ZIEGLER, OCHS: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2260 (1922). — ZIEGLER, GRABBE, ULRICH: Ebenda 57, 1983 (1924).

⁶ RICE, GREENBERG: J. Amer. chem. Soc. 56, 2132 (1934). — JOHNSON, BARNES, McELVAIN: Ebenda 62, 964 (1940). — Vgl. auch STAUDINGER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1079 (1925).

⁷ HURD, WILLIAMS: J. Amer. chem. Soc. 58, 964 (1936). — ANGUS, LECKIE, LEFÈVRE, WASSERMANN: J. chem. Soc. [London] 1935, 1751.

Das *Acetal des Ketens* läßt sich durch CdCl_2 innerhalb einiger Stunden bei Raumtemperatur zu wachsartigen Produkten (Ausbeute 50%) polymerisieren. Die Polymerisate erweisen sich gegenüber Alkali stabil, gegen Säuren jedoch unbeständig. Von einer Löslichkeit in den gebräuchlichen organischen Solventien kann nicht gesprochen werden. Wird der Katalysator in größeren Mengen (0,5%) unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen angewandt, so bildet sich ein offenes Kettendimeres (Ausbeute 13%) von folgendem Bau:



Kp. 610/0,5 mm.

Die experimentell gefundenen Molekulargewichte stimmen mit den berechneten Werten gut überein¹.

Halogenierte Ketenacetale lassen sich *nicht* polymerisieren. Dagegen wird in Anwesenheit von Trimethylamin als Katalysator *Dimethylketen*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, selbst bei -80° unter explosionsartigen Erscheinungen zu ungesättigten Polymeren, die harte, glasartige Massen darstellen, umgewandelt. Wird in Äther- oder Petrolätherlösung gearbeitet, so verläuft die Reaktion milder, und man erhält flockige, pulverartige Polymere vom Zersetzungspunkt $110-160^\circ$. Beim Erhitzen der Polymeren tritt *Depolymerisation* unter Bildung des monomeren Ausgangsproduktes auf². Bei der Polymerisation muß auf die Abwesenheit von CO_2 Rücksicht genommen werden, da sonst *Mischpolymerisate* entstehen (siehe S. 473 ff.).

III. Die Gruppierung $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (Isocyanate).

Isocyanate werden durch Einwirkung von Trimethylamin oder Triäthylphosphin zu den cyclischen Trimeren, den Isocyanuraten polymerisiert, wie am Beispiel des Phenylisocyanates gezeigt werden konnte³.

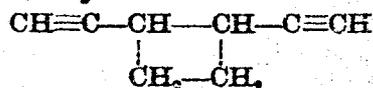
E. Weitere konjugierte Systeme.

I. Die Gruppierung $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}$.

Bei den *Alkylderivaten* des Acetylens ist die Polymerisationsfähigkeit *sehr gering*, während sie bei der mit in konjugierter Stellung befindlichen Äthylenbindung aliphatischer Natur ein beträchtliches Ausmaß erreicht, ähnlich wie bei den Monohalogenacetylenen.

1. Aliphatische Systeme.

Vinylacetylen. Läßt man Monovinylacetylen, das Dimere des Acetylens, mit 5% einer Säure (Essigsäure, Monochloressigsäure, Benzoesäure, Malonsäure usw.) einige Stunden bei 105° im Stahlautoklaven reagieren⁴, so finden sich im Endprodukt neben unverändertem Ausgangsmaterial Produkte, die ähnlich denjenigen der thermischen Polymerisation *ohne* Katalysator sind:



Dimethylcyclobutan.

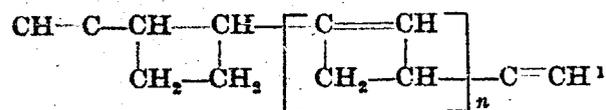
¹ JOHNSON, BARNES, McELVAIN: J. Amer. chem. Soc. 62, 964 (1940). Peroxyde erweisen sich als unwirksam.

² STAUDINGER, FELIX, MEYER, HARDER: Helv. chim. Acta 8, 322 (1925).

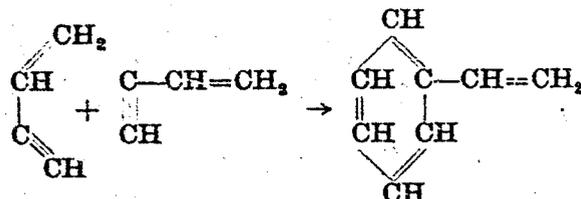
³ STAUDINGER, FELIX, GEIGER: Helv. chim. Acta 8, 316 (1925).

⁴ DYKSTRA: J. Amer. chem. Soc. 56, 1625 (1934).

neben höheren Polymeren der allgemeinen Struktur:

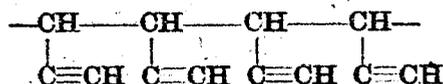


Weiter wird die Bildung von *Styrol* beobachtet, die nichts anderes als eine Dimerisierung im Sinne der **DIELS-ALDERS**chen Reaktion bedeutet:



Das entstehende *Styrol* wird *nicht* weiter polymerisiert, sondern verbleibt unverändert im Reaktionsprodukt².

Erhitzt man Vinylacetylen oder behandelt es unter *Druck* in Anwesenheit von Peroxyden (aber auch ohne diese), so entstehen viscose, trocknende Öle und schließlich harzartige Produkte, denen man folgenden Bau zuschreibt³:



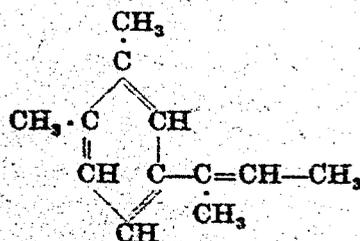
Die Strukturfragen sind keineswegs als geklärt anzusehen, wie die Gegenüberstellung der Annahmen in den einzelnen Arbeiten anzeigt.

Auch Natriummetall soll Monovinylacetylen teilweise in Polymere überführen⁴.

Bei der Einwirkung von $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ wird das Monovinylacetylen zu folgendem Produkt dimerisiert⁵:



Ähnlich wie bei der Dimerisierung von Butadienen und Monovinylacetylen wird *3-Methylpenten-3-in-1* in *Essigsäure* bei 120° im Bombenrohr nach **DIELS-ALDER** dimerisiert⁶; von einer katalytischen Wirkung der Säure kann daher *nicht* gesprochen werden. Das Dimere besitzt wahrscheinlich folgende Konstitution:



1-Pseudobutenyl-3, 4-dimethylbenzol.

¹ CAROTHERS, CUPERY: J. Amer. chem. Soc. 56, 1167 (1934). — HARKNESS, KISTIAKOWSKY, MEARS: J. chem. Physics 5, 682 (1937).

² DYKSTRA: J. Amer. chem. Soc. 56, 1625 (1934).

³ NIEUWLAND, CALCOTT, DOWNING, CARTER: J. Amer. chem. Soc. 53, 4179 (1931). — Vgl. auch STARKWEATHER: Ebenda 56, 1870 (1934).

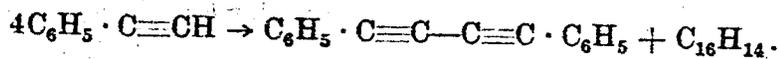
⁴ CAROTHERS, JACOBSON: J. Amer. chem. Soc. 55, 1027 (1933).

⁵ SACHAROWA: Chem. Zbl. 1938 II, 4218. — Siehe Amer. P. 1896162, 1930971.

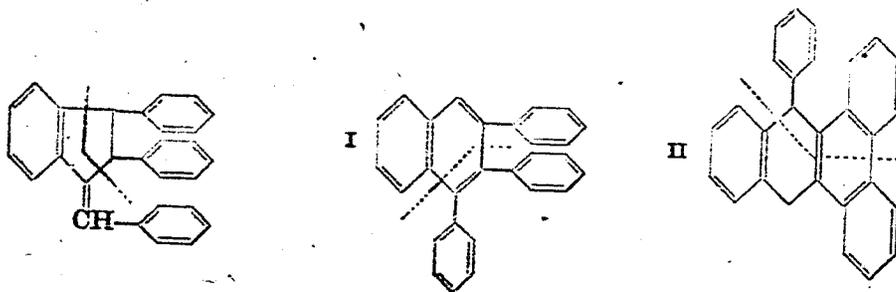
⁶ FAWORSKI, SACHAROWA: Chem. Zbl. 1938 II, 1206.

sammensetzung $C_{16}H_{10} \cdot CuCl$ wird mit Äther zerlegt und ergibt nach Entfernen unveränderten Ausgangsproduktes mit Wasserdampf das um 2 Wasserstoffatome ärmere Dimere, Diphenyldiacetylen, F. 86—87° in 50proz. Ausbeute.

Aus der Mutterlauge des Hauptproduktes kann ein gelbbrauner, amorpher Körper isoliert werden, der wahrscheinlich einem Kohlenwasserstoff der Formel $C_{16}H_{14}$ entspricht. Es scheint somit eine Disproportionierung des Wasserstoffs bei den dimeren Produkten stattgefunden zu haben¹.



Tolan, Diphenyldiacetylen. Bei der Einwirkung von Lithium entsteht ein Dithiumstilben, das unter Vereinigung zweier Moleküle und anschließende Zersetzung mit Wasser zu einem Dihydrodimeren, 1-Benzyliden-2,3-diphenyl-naphthalin I (F. 183°) verwandelt wird. Daneben entstehen noch 1,2,3-Triphenyl-naphthalin I (F. 151°) und 1,2,3,4-Dibenz-9-phenyl-9,10-dihydroanthracen II (F. 192°), die beide als echte Dimere anzusprechen sind².

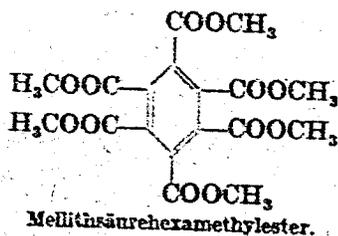


II. Die Gruppierung $C \equiv C - C = O$.

Im Gegensatz zur Wirkung einer $C=C$ -Bindung in Konjugation zur dreifachen Bindung wird durch die CO -Gruppe die an und für sich ausgeprägte Polymerisationstendenz der Acetylenbildung wesentlich *vermindert*.

Acetylendicarbonsäureester, $ROOC \cdot C \equiv C \cdot COOR$ ($R = CH_3, C_2H_5$). 6 ccm des Methylsters löst man in 10 ccm Eisessig und versetzt in mehrfachen Anteilen mit 3 ccm Pyridin. Es tritt sofort Gelbfärbung und nach einigen Minuten heftiges Aufsieden ein. Die sich nach einigen Tagen gebildeten Krystalle werden abgepreßt und zeigen nach dem Umkrystallisieren den F. 187—188°. Ausbeute 1,5 g.

Es hat sich das Trimere cyclischer Natur gebildet:

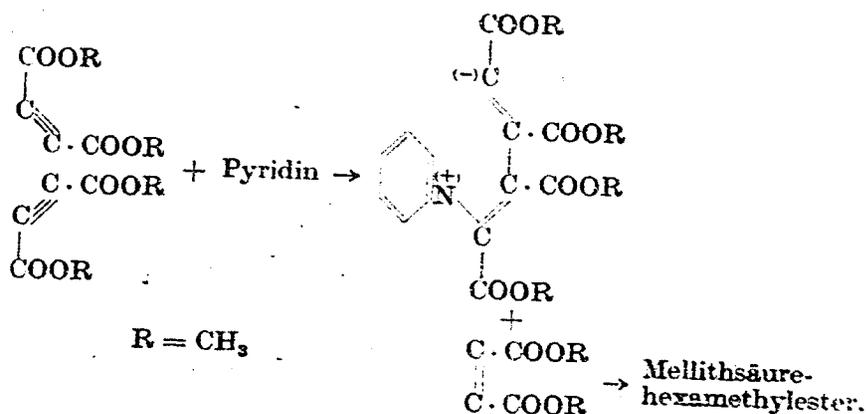


Weiter kann ein gelbes Zwischenprodukt, bestehend aus zwei Molekülen Ester und einem Molekül Pyridin, isoliert werden, so daß man auf folgenden Reaktionsmechanismus schließt³:

¹ SALKIND, FUNDYLER: Chem. Zbl. 1937 I, 1933.

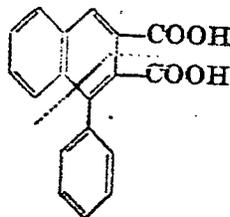
² BERGMANN, ZWEECKER: Liebigs Ann. Chem. 487, 155 (1931). — BERGMANN, SCHREIBER: Ebenda 500, 118 (1932).

³ DIELS, ALDER: Liebigs Ann. Chem. 498, 16 (1932).



Propargylsäure, $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{COOH}$, läßt sich gleichfalls in die trimere Form, die Trimesinsäure (symmetrische Benzoltricarbonsäure), überführen. Ob außer *Licht* auch andere Faktoren diese Umwandlung beeinflussen, wird nicht angeführt¹.

Phenylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{COOH}$, kann bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Phosphoroxychlorid in die dimere Form, 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure übergeführt werden².



III. Die Gruppierung $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$.

Die Häufung der Äthinbindung bewirkt eine außerordentliche Steigerung des Polymerisationsvermögens. Fast alle diese Produkte unterliegen im reinen Zustande spontanen Polymerisationsprozessen. Durch Alkylsubstitution wird diese Reaktionsfähigkeit nicht wesentlich vermindert, jedoch durch Arylsubstitution vollkommen aufgehoben. Nähere Untersuchungen an Produkten dieser Körperklasse liegen nicht vor. In der Literatur scheint eine einzige Arbeit über den möglichen Einfluß von Kupfer und Hydrochinon auf die Polymerisation von *Diacetylen* auf³.

F. Die isolierte Mehrfachbindung.

Im wesentlichen zeigen Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen das Verhalten einfacher Olefine, jedoch mit sehr geringer Polymerisationsfähigkeit. Diese tritt besonders bei Produkten, wo eine Doppelbindung aromatischer Natur ist, in Erscheinung. An der Gegenüberstellung von z. B. *Propenylbenzol*, welches verhältnismäßig leicht polymerisiert, und *Allylbenzol*, welches sehr schwer und nur durch katalytische Beeinflussung zur Reaktion zu bringen ist, erkennt man deutlich das unterschiedliche Verhalten von konjugierten und isolierten Doppelbindungen⁴.

¹ BAEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 2185 (1886).

² PFEIFFER, MÖLLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3841 (1907).

³ STRAUSS, KOLLEK, HAUPTMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1893 (1930).

⁴ STAUDINGER, DREHER: Liebigs Ann. Chem. 517, 75 (1935).

Besondere Beachtung muß der Isomerisierung, die durch Katalysatoren leicht beeinflußt werden kann, geschenkt werden¹. Bekanntlich zeigen isolierte Doppelbindungen, besonders in aliphatischen Systemen, die Tendenz zur Ausbildung konjugierter Anordnungen, die ihrerseits eine hohe Polymerisationsfähigkeit aufweisen. Es können sich daher Isomerisierung und Polymerisation überlagern, wodurch die Reaktion komplexer Natur wird, was eine genaue Untersuchung außerordentlich erschwert.

1. Lineare Verbindungen.

Diallyl, Hexadien-1,5, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$. Durch Floridin wird eine *Isomerisierung* (Mesomerieerscheinungen des Allylrestes!) bewirkt, und man erhält als Polymerisationsprodukt ein Dimeres des Diisopropenyl (2,3-Dimethylbutadien-1,3) vom Kp. 215 bis 220°².

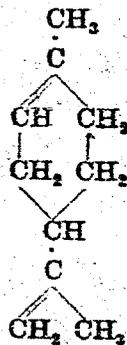
Diisobutenyl, 2,5-Dimethylhexadien-1,5, $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$. Es wird durch Floridin die Einstellung eines Gleichgewichtes von Diisobutenyl und Diisocrotyl (2,5-Dimethylhexadien-2,4 oder 1,1,4,4-Tetramethylbutadien-1,3) hervorgerufen. Es tritt somit gleichfalls eine *Isomerisierung* ein, der sich eine *Polymerisation* des Diisocrotyl zum Dimeren (Kp. 120—125°/15 mm) anschließt².

Eine ähnliche Wirkung wie Floridin zeigt auch alkoholische Lauge bei der Isomerisierung.

2. Cyclische Verbindungen.

Cyclooctadiene. Durch die Einwirkung von Luftsauerstoff werden polymere Produkte gebildet, die ebenso wie die durch Erhitzen erhaltenen Stoffe gallertigen Charakter aufweisen³. Borfluorid führt unter guter Kühlung zu glasklaren Polymeren neben ätherlöslichen Produkten⁴. Salzsäure und Phosphorpentoxyd zeigen eine ähnliche Wirkung³.

Limonen kann sowohl durch Sauerstoff als auch durch Eisessig und saure Tone zur Polymerisation gebracht werden. Nähere Angaben über die entstehenden Produkte fehlen jedoch⁵.



Eugenol (4-Methoxy-3-oxallylbenzol). Zum Unterschied von Isoeugenol, welches sich durch Katalysatoren oder durch Erhitzen leicht polymerisieren läßt, wirken SnCl_4 und andere Metallhalogenide nur sehr schwach⁶. 85proz. Schwefelsäure hingegen ruft bei 0° eine heftige Reaktion unter Bildung

¹ Z. B. LEWINA, KARELOWA, ELJASCHBERG: Chem. Zbl. 1940 II, 3025. — SLOBODIN: J. Chim. gen. (USSR) 7, 1664 (1937).

² LEBEDEV, SLOBODIN: Chem. Zbl. 1934 II, 3741.

³ WILLSTÄTTER, VERAGUTH: Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 1979 (1905); 40, 957 (1907).

⁴ HARRIES: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 671 (1908).

⁵ STAUDINGER, LAUTENSCHLÄGER: Liebigs Ann. Chem. 488, 7 (1931). — KUWATA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. Bind. 42, 247 (1939). — Vgl. Dipenten S. 419.

⁶ WHITBY, KATZ: Canad. J. Res. 4, 487 (1931).

harzartiger Polymerer hervor¹. Eine Isomerisierung durch die genannten Katalysatoren zur polymerisationsfreudigeren Isoverbindung tritt nicht ein².

Am *Safrol* (3,4-Methylenedioxyallylbenzol) beobachtet man die gleichen Erscheinungen wie beim Eugenol. Die Polymerisationsgeschwindigkeit gegenüber der Isoverbindung ist wesentlich geringer und die Polymerisate zeigen ein viel niedrigeres Molekulargewicht².

G. Cyclische Oxyde und makrocyclische Verbindungen.

Die durch Katalysatoren hervorgerufene Polymerisationsfähigkeit ringgeschlossener oder innerer Anhydride beruht auf der in den Ringen vorhandenen Spannung. Obwohl diese Körper keinerlei ungesättigte Bindungen enthalten, zeigen sie starke Polymerisationstendenz, die sich in der Bildung hochmolekularer Produkte ausprägt.

1. Äthylenoxyd und Homologe.

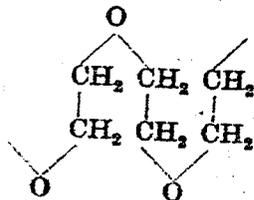
Äthylenoxyd, CH_2-CH_2 . Die Polymerisation des Äthylenoxyds wird *nur* durch Katalysatoren hervorgerufen. Als solche werden verwendet: Alkalimetalle³, Alkalien⁴, Alkalioxyde, ZnCl_2 , SnCl_4 ⁵ sowie Amine und Phosphine und auch Natriumamid.

Die Dauer der Polymerisation ist weitgehend durch die Menge des Katalysators beeinflusst. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad bei Verwendung der verschiedenen Katalysatoren beträgt etwa 50.

Während beispielsweise Trimethylamin in verschiedener Menge zum gleichen Endprodukt führt, werden durch größere Mengen KOH kleinere Molekel im Polymerisat gebildet, was wahrscheinlich mit der Ausbildung von freien OH -Gruppen am Ende der Reaktionskette zusammenhängt. Sämtliche Polymerisate besitzen jeweils an den Enden die freien OH -Gruppen — auch wenn bei vollständiger Abwesenheit von Wasser gearbeitet wurde — und sind somit Dihydrate. Bei höherer Aminkonzentration entstehen hochmolekulare *Aminoalkohole*, d. h. ein Ende des Polymeren ist durch den Aminrest besetzt.

Es liegen daher in den Endprodukten echte Kettenpolymerisate und kondensierte Polymerisate (ähnlich wie bei den Polyoxymethylenen) vor. Die kondensierende Polymerisation tritt bei Anwesenheit größerer Mengen von Amin besonders stark in Erscheinung.

Auf Grund von viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen und Röntgendiagrammen kann für das Polymere folgender Bau angenommen werden:



¹ BROOKS, HUMPHREY: J. Amer. chem. Soc. 40, 825 (1918).

² WHITEBY, KATZ: Canad. J. Res. 4, 487 (1931).

³ Mit 1% Kaliummetall zu festem Polymerisat: STAUDINGER, SCHWEITZER: Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2395 (1929).

⁴ Mit Alkali oder Na-Acetat bei 110–130° zu wachsartigen Produkten: DRP. 616428.

⁵ Vgl. die kondensierende Polymerisation: WURTZ: Ann. Chim. phys. 69, 330 (1863). — LUORENCO: Ebenda 67, 274 (1863).

Beispiele für Polymerisationen: Läßt man zu Äthylenoxyd einen Tropfen Kalilauge zufließen und erwärmt einige Stunden auf 50—60° oder läßt einige Tage bei Raumtemperatur stehen, so erhält man ein festes Produkt vom F. 56°, welches in Alkohol und Wasser löslich, in Äther jedoch unlöslich ist. Die Molekulargewichtsbestimmung zeigt den Polymerisationsgrad von etwa 30 an¹.

30 ccm auf —80° gekühltes Äthylenoxyd werden im Bombenrohr mit 0,2 ccm Zinntetrachlorid versetzt, gut durchgeschüttelt und 24 Stunden bei —20° sich selbst überlassen. Nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank erstarrt der Inhalt des Bombenrohres vollständig. Durch Lösen in Benzol und Versetzen mit Äther gewinnt man ein flockiges weißes Pulver, welches unscharf zwischen 45 und 50° schmilzt. Durch Eindunsten der Lösungen gelangt man zu wachsartigen Produkten, die sich durch Fraktionieren in Polymerisate vom Molekulargewicht 430—4900 zerlegen lassen.

Bei Raumtemperatur erfolgt die Polymerisation meist explosionsartig, besonders bei größeren Mengen².

Die nachstehende Tabelle vermittelt einen Überblick über die Wirksamkeit der Katalysatoren und die damit erhältlichen Polymeren.

Tabelle 22.

Katalysator	Ausbeute an Polymeren %	Molekulargewicht	Polymerisationsdauer
Methylamin, Kalium, Natrium, Zinntetrachlorid	5	2000	1—2 Wochen
Natriumamid	1—2	10000	2—3 Monate
Zinkoxyd	10—20	60000	3—4 Monate
Strontiumoxyd	10—20	100000	2—3 Monate
Calciumoxyd	50	120000	etwa 2 Jahre

Keine katalytische Wirkung zeigen *Floridin*³ und *Licht*. Durch trockene Destillation der Polymeren erhält man stets ein Gemisch, in dem sich Acetaldehyd und Acrolein in größeren Mengen nachweisen lassen².

In einer Anzahl von Patentvorschriften sind Angaben über die Polymerisation von verschiedenen *Alkylenoxyden* enthalten⁴.

Butadienoxyd, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$. In wässriger Suspension bewirkt verd.



Schwefelsäure neben Umlagerung auch eine nicht näher untersuchte Polymerisation⁵.

Am *Isoprenoxyd*, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2$, beobachtet man die gleiche Er-



scheinung wie beim Butadienoxyd⁵.

Bei der *Hochdruckpolymerisation* (12000 at) kann man aus *Cyclohexenoxyd* mit Benzoylperoxyd als Katalysator harte klare Harzmassen, deren Molekulargewicht nicht bestimmt wurde, erhalten⁶.

Durch Erhitzen von *Menthenoxyd*, welches mit einer Spur Essigsäure versetzt wird, auf 100—120° wird in wenigen Minuten eine Polymerisation

¹ ROITNER: Mh. Chem. 15, 679 (1894).

² STAUDINGER, SCHWETZER: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2395 (1929).

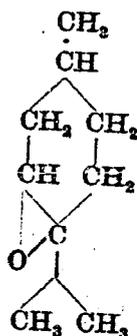
³ Im Gegensatz dazu steht der Patentanspruch E.P. 487652, wonach durch Fullererde und ähnliche Produkte Polymerisation erzielt wird.

⁴ F.P. 821915 und auch F.P. 708320. — Die Polymerisation zu *Diozan* mittels Alkalihydroxyden bei 120° siehe DRP. 597496.

⁵ PUMMER, REINDEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 335 (1933).

⁶ CONANT, PETERSON: J. Amer. chem. Soc. 54, 628 (1932).

hervorgehoben. Man erhält in 25proz. Ausbeute ein braun gefärbtes viscoses Produkt¹.



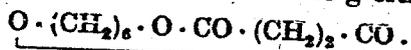
2. Polyester und Polylactone.

Lineare Ester oder Lactone hochmolekularer Natur werden unter dem Einfluß von Katalysatoren zu mono- und dimeren Produkten ringförmiger Natur („makrocyclischer Ester“) abgebaut, wie am Beispiel des polymeren *Hexamethylsuccinates*² gezeigt werden soll:

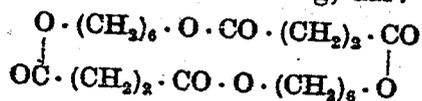
50 g polymeres *Hexamethylsuccinat* werden mit 0,5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf 270° bei 1 mm Druck erhitzt. Das Polymere wird weich und beginnt nach einigen Minuten sich zu zersetzen bzw. zu destillieren. Nach einiger Zeit ist ein Großteil überdestilliert; und der Rückstand stellt eine poröse, zähe, unlösliche Harzmasse dar.

Das Destillat, insgesamt 40 g, scheidet sich in eine hellgelbe Flüssigkeit und in eine weiße Fällung.

Die Flüssigkeit wird in Äther gelöst und mit Wasser (zum Entfernen des Katalysators) gewaschen. Nach Eindampfen und Trocknen wird das cyclische Monomere vom Kp. $108-110^\circ/2$ mm in einer Ausbeute von 21 g erhalten.



Die weiße Fällung wird aus Äthylalkohol umkrystallisiert und stellt dann das reine cyclische Dimere vom F. 110° (Ausbeute 8 g) dar:



Allgemein wird der ursprüngliche Polyester linearer Natur als α -Polymeres (Molekulargewicht 1000—5000) bezeichnet. Die cyclischen Mono- und Dimeren sind das β -Produkt, während der im Kolben nach der Destillation verbleibende Rückstand als ω -Polymeres (linearer Natur, Molekulargewicht 10000—20000) angesprochen wird. Ob das durch Erhitzen des β -Produktes erhältliche γ -Polymere identisch oder ähnlich mit dem α -Produkt ist, kann vorläufig nicht endgültig entschieden werden.

Als Katalysatoren wurden überprüft: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (der wirksamste), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , FeCl_3 , Mg-Pulver, MnCO_3 , MgO , MgCO_3 , Ti_2CO_3 , SbCl_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, erwiesen sich als gut brauchbar, von schlechter Wirkung waren: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeSO_4 , TiCl_4 , Sn-Staub, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, CrCl_3 , CaCO_3 , CrCl_2 und ZnCl_2 ³.

Mit Hilfe dieser Katalysatoren betragen die Ausbeuten an rohem Destillat durchschnittlich 40—85%, wobei an Monomeren bis zu 70% vorhanden sind.

Bei 8—10 Gliedern im Grundmolekül ist die Ausbeute an Dimeren vorherrschend, mit wachsender Gliederzahl nimmt sie jedoch ab, so daß schließlich nur Monomeres gebildet wird.

¹ SHOZO TANAKA: Chem. Zbl. 1940 I, 999.

² SPANAGEL, CAROTHERS: J. Amer. chem. Soc. 57, 929, 935 und auch 1131 (1935).

Bezüglich der apparativen Anordnungen muß auf das Original verwiesen werden, wo außerdem noch eine weitere Anzahl von Polyestern zweibasischer Säuren mit Glykolen als auch *Resorcindiessigsäure* bzw. *Hydrochinondiessigsäure* mit Glykolen auf ihr Verhalten untersucht werden¹.

Das gleiche Verhalten trifft man bei *Polylactonen*, die nichts anderes als „innere“ Ester darstellen, an. Auch hier werden katalytische Einflüsse von verschiedenen anorganischen Salzen, Metalloxyden und auch Metallen ausgeübt.

Bei den Polylactonen findet im Vakuum bei erhöhter Temperatur eine *Depolymerisation* zu cyclischen Mono- und Dimeren statt, wobei als geeignetster Katalysator $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fungiert.

An Hand der *11-Hydroxyundecansäure*, $\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{COOH}$ bzw. ihres Polymeren soll der Vorgang genauer beschrieben werden².

15 g Polylacton werden mit 0,2—0,3 g des Katalysators bei 270° und 1 mm 2 Stunden erhitzt und das rohe Destillat auf dem üblichen Wege in die beiden Formen zerlegt. Die monomere Form zeigt F. 3° und Kp. 126—127/15 mm, während das Dimere in kristallisierter Form (F. 74°) erhalten wird.

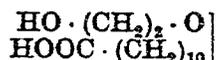
Tabelle 23.

Katalysator	Rohausbeute an Destillat %	Das Destillat enthält	
		Monomeres %	Dimeres %
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$...	73	36	64
MgO	66	40	60
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$...	63	47	53
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40	75	25
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	27	62	38
Mg-Pulver	20	83	17

In der nebenstehenden Tabelle 23 wird eine vergleichende Übersicht der Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren am Beispiel der genannten Lactonform der Säure gegeben. Durch die einzelnen katalytischen Zusätze wird eine sehr interessante Verschiebung der Mengenverhältnisse der Mono- und

Dimeren herbeigeführt, über deren Ursache keinerlei genaue Untersuchungen oder Angaben vorliegen.

An Hand weiterer Beispiele (*13-Hydroxytridecansäure*, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; *14-Hydroxytetradecansäure*, *14-Hydroxy-12-oxatetradecansäure*, z. B.



15-Hydroxy-12-oxapentadecansäure und *16-Hydroxy-12-oxahexadecansäure*, mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, alle in Form ihrer Polymeren) wird eine umfangreiche experimentelle Durcharbeitung dieser Stoffklasse ausgeführt².

Die Wirkungsweise aller Katalysatoren wird nicht näher diskutiert.

H. Mischpolymerisationen.

Zur *anormalen Mischpolymerisation* oder *Heteropolymerisation* rechnet man die Vereinigung zweier strukturell ähnlicher, aber in der Polymerisationsfähigkeit weitgehend verschiedener Molekel zu einem Polymerisationsprodukt. Dabei ist es grundsätzlich möglich, eine an sich nicht polymerisationsfähige Verbindung in Mischung mit einer anderen polymerisationsfähigen zu einem einheitlichen Produkt hochmolekularer Natur zu vereinigen. Meist zeigen Stoffe ungesättigter Natur, die selbst nicht zur Isopolymerisation neigen, das Vermögen, Heteropolymerisate zu liefern, wie es z. B. bei den Maleinsäureanhydridadducten der Fall

¹ SPANAGEL, CAROTHERS: J. Amer. Chem. Soc. 57, 929, 935 (1935).

² SPANAGEL, CAROTHERS: J. Amer. chem. Soc. 58, 654 (1936) und auch ebenda 57, 929, 1131 (1935). — Sowie auch VAN NATTA, HILL, CAROTHERS: Ebenda 56, 455 (1936).

ist, wobei katalytische Einflüsse bisher nicht bekannt geworden sind. Zu den Heteropolymerisaten rechnet man auch die hochmolekularen Verbindungen von SO_2 und auch CO_2 mit Olefinen, Acetylenen und Dienen.

Einen Einblick in den Mechanismus der Mischpolymerisation von teilweise kaum polymerisationsfähigen Stoffen hat SCHMITZ-DUMONT¹ ermöglicht. Am Beispiel der arylierten Äthylene und cyclisch gebauten Körpern mit Äthylenbindungen konnten gewisse Gesetzmäßigkeiten erkannt werden, die jedoch eines weiteren Ausbaues durch Versuchsmaterial bedürfen.

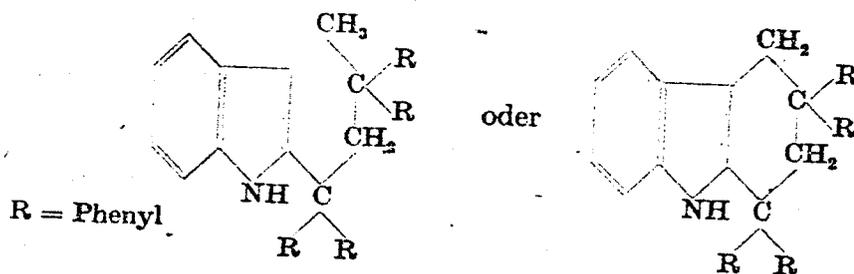
I. Mischpolymerisate zweier Stoffe, wobei beide eine mehr oder weniger ausgeprägte Polymerisationstendenz aufweisen.

*Äthylene und Skatol*¹. 15 g (2 Mol) *asymmetrisches Diphenyläthylene* in 15 ccm Eisessig werden mit 5,4 g (1 Mol) *Skatol* in 30 ccm Eisessig und hierauf mit 6 ccm Eisessig-Schwefelsäure (7 g Schwefelsäure in 100 ccm Eisessig) versetzt. Nach 7 Tagen Stehen bei Raumtemperatur wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert (7 g roh), dieser mit Eisessig gewaschen und durch Auskochen mit Alkohol vom entstandenen Diskatol befreit. Durch die verschiedene Löslichkeit können aus dem auf diese Weise erhaltenen Produkt 2 Fraktionen abgetrennt werden:

a) in Lösung 4,5 g α -Skatol-bis-(diphenyläthylene), farblose Tafeln, F. 172,5 bis 173°,

b) ungelöst 2,1 g β -Skatol-bis-(diphenyläthylene), F. 290—291°.

Wahrscheinliche Struktur:



4,7 g (2 Mol) α -Methylstyrol werden gemeinsam mit 2,6 g (1 Mol) *Skatol* in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 10 ccm einer Eisessig-Schwefelsäure-Mischung (7 g Schwefelsäure in 100 ccm Eisessig) versetzt. Nach 8 Wochen wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol und Eisessig umgelöst. Man erhält 2 g einer farblosen Substanz vom F. 154—155° von der Zusammensetzung $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}$. Im Filtrat des Rohproduktes findet sich ein wahrscheinlich pentamerer α -Methylstyrol vom F. 114—116°.

Es werden in beiden angeführten Fällen *monomere* Heteropolymerisate erhalten, welche die einzelnen Komponenten in einem bestimmten molaren Verhältnis enthalten.

Durch Versuche an anderen arylierten Äthylenen konnte gezeigt werden, daß der *Substituent* an der Äthylenbindung durch seinen Charakter eine Änderung im Verhalten bei der Heteropolymerisation hervorruft. So gibt z. B. *asymmetrisches Ditolyläthylene* im Gegensatz zum asymmetrischen Diphenyläthylene mit *Skatol* nur ein Produkt (F. 192—194°), wobei das molare Verhältnis im Endprodukt gleichbleibt. *Dianisyläthylene*, welches allein durch Säure nicht polymerisiert werden kann, geht mit *Skatol* unter den oben angeführten Reaktionsbedingungen eine Verbindung ein, in der das molare Verhältnis 2:1 beträgt (F. 238°)¹.

¹ SCHMITZ-DUMONT, DIEBOLD, TRÖMKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2189 (1937).

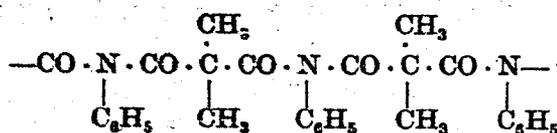
Weiteres Versuchsmaterial könnte zur Kenntnis der Heteropolymerisation und über die Zusammenhänge in struktureller Hinsicht noch Wesentliches beitragen.

*Isocyanate und Dimethylketen*¹. Läßt man zu 8 g auf -80° gekühltes *Dimethylketen* in Stickstoffatmosphäre eine gekühlte Lösung von 25 g *Phenylisocyanat* in 30 ccm Äther und einigen Tropfen ätherischer Trimethylaminlösung zufließen, so bildet sich unter heftiger Reaktion ein farbloses, amorphes Produkt (17 g), das in Aceton und Chloroform leicht löslich ist und bei 216° in seine Komponenten zerfällt. Das Molekulargewicht (ebull.) wurde zu etwa 2700 gefunden.

Ein Gemisch von 1 Mol Ketten und 4 Mol Isocyanat liefert ein weißes Pulver, welches sich bei 225° in seine Ausgangsprodukte spaltet.

In beiden Fällen bildet sich als Nebenprodukt etwas höherpolymeres Dimethylketen.

Nach STAUDINGER¹ besitzt das im ersten Falle erhältliche Produkt folgende Konstitution:



Die Reaktion von 3 Molen *Dimethylketen* und 2 Molen *p-Nitrophenylisocyanat* in Anwesenheit von Trimethylamin führt zu einem gelbgrünen, amorphen Produkt, dessen Molekulargewicht zu etwa 2500 gefunden wurde. Bei 155° tritt Zersetzung in die monomeren Komponenten ein². *p-Methoxyphenylisocyanat* und *Methylisocyanat* reagieren unter ähnlichen Bedingungen nicht, woraus sich der negative Einfluß von Substituenten auf die Fähigkeit zur Polymerisation ableiten läßt.

Das Polymere aus α -*Naphthylisocyanat* und *Dimethylketen* enthält die Komponenten im Verhältnis 2:3 und zersetzt sich bei 250° . Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab Werte von 2400 bzw. 2480, während, auf kryoskopischem Wege Werte von 4600 erhalten wurden².

Abgesehen von den in der Patentliteratur zahlreich angeführten Fällen der katalytisch beeinflussten Mischpolymerisation zur Gewinnung technisch wertvoller Kunststoffe, interessieren einige Arbeiten, die sich etwas eingehender mit dem Bau von Mischpolymeren beschäftigen, weil dadurch dem Organiker wertvolle Grundlagen zur weiteren Erkenntnis des Polymerisationsprozesses und seiner strukturmäßigen Zusammenhänge in die Hand gegeben werden.

Die zur Herstellung von Treibstoffen, Schmierölen usw. wichtigen Mischpolymerisationen von Olefinen bzw. Dienen untereinander sind in besonderen Abschnitten erwähnt worden (siehe S. 381 ff., S. 415 ff.).

Untersuchungen über die verschiedenen Einflüsse auf die durch Peroxyde katalysierte *Emulsionspolymerisation* von *Butadien* und *Buten-2* wurden von russischen Forschern ausgeführt³.

Über die Strukturverhältnisse eines in saurer *Emulsion* gewonnenes Mischpolymerisates aus *Butadien-1,3* und *Methacrylsäureester* berichten HILL u. a.⁴. Auf Grund von erhaltenen Abbauprodukten läßt sich eine *1,4-Addition* der einzelnen Bausteine feststellen.

Mit dem Einfluß von Peroxyden auf ein äquimolekulares Gemisch von *Butadien-1,3* und *Acrylsäurenitril* hat sich ALEXEJEWA⁵ beschäftigt. Das

¹ STAUDINGER, FELIX, GEIGER: *Helv. chim. Acta* 8, 314, 319 (1925).

² STAUDINGER und Mitarbeiter: *Helv. chim. Acta* 8, 318 (1925).

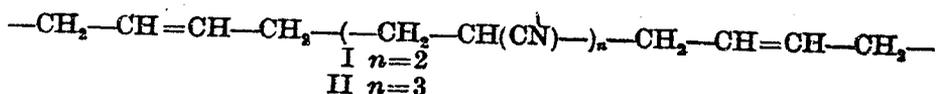
³ BALANDINA, BERESAN, DOBROMYSSLOWA, DOGADKIN, LAPUK: *Chem. Zbl.* 1937 I, 3722, 3723, 3724.

⁴ *Trans. Faraday Soc.* 35, 1073 (1939).

⁵ *Chem. Zbl.* 1940 I, 998.

innerhalb von 116 Stunden bei 60° mittels 1proz. Benzoylperoxyd erhaltene Polymerisat zeigt nach dem Abbau mit Ozon, daß mindestens zwei strukturell verschiedene Einheiten in einem Makromolekül vorhanden sein müssen. Etwa die Hälfte des Polymerisates besteht aus Makromolekülen, die Butadien und Acrylsäurenitril im Verhältnis 1:1 enthalten, während etwa ein Drittel Butadien und Acrylsäurenitril im Verhältnis 1:2 oder 1:3 im Molekül aufweisen, was auf die verschiedene Polymerisationsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Daneben findet sich selbstverständlich noch reines Butadienpolymerisat.

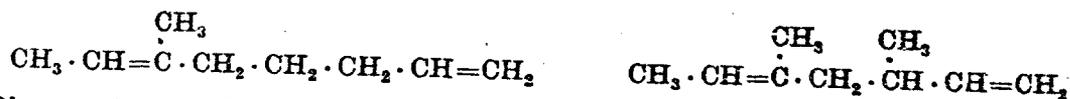
Die beiden Struktureinheiten lassen sich formelmäßig durch das nachfolgende Bild wiedergeben:



Die *Mischpolymerisationen* von *Olefinen* mit *Butadien-1,3* und seinen *Homologen* unter dem Einfluß von *Metallhalogeniden* zu kautschukartigen Massen und schmierölähnlichen Produkten findet weitgehende Beachtung von seiten der organischen Industrie¹.

In neuerer Zeit hat sich Lwow² in einer Arbeit mit der gemischten Polymerisation von *Butadienen* und *Isobuten* bzw. ähnlichen *Olefinen* eingehend beschäftigt. Werden *Divinyl* und *Trimethyläthylen* sowie *Isopren* und *Isobuten* in verschiedenen Mengenverhältnissen in *Stickstoffatmosphäre* mit Natriummetall bei Raumtemperatur polymerisiert, so läßt sich nach einigen Tagen eine Beendigung des Prozesses erkennen. Die Polymerisationsdauer *wächst* mit dem Gehalt an Äthylenkohlenwasserstoffen im Gemisch. Die Fraktionen, welche die niedermolekularen Polymeren enthalten, wurden durch Abbaureaktionen und genaue Analyse identifiziert. Dabei konnte u. a. festgestellt werden, daß der Gehalt an konjugierten Doppelbindungen und die Menge der niedermolekularen Produkte in direktem Zusammenhang mit dem mengenmäßigen Zusatz an Äthylenkohlenwasserstoffen steht.

Aus dem Mischpolymerisat *Butadien-1,3-Trimethyläthylen* wurden beispielsweise folgende, durch Formeln ausgedrückte Stoffe als wahrscheinlich gebildet angesehen:



Die gemeinsame Polymerisation von *Isopren* und *Isobuten* wurde analog durchgeführt und die Ergebnisse der Untersuchung den vorhin angeführten gleichwertig gefunden.

Selbst die Mischpolymerisation von *Styrol*, *Alkylstyrolen*, *Vinyläthern*, *Mono-* und *Divinylacetylen* mit *Olefinen*, besonders *Isobuten* unter der Verwendung von *Metallhalogenidkatalysatoren* hat in allerletzter Zeit technische Bedeutung zur Herstellung von Schmierölen, bzw. die Eigenschaften derselben verbessernden Zusätzen erlangt. Leider liegen keine allgemein zugänglichen Untersuchungen über den Bau der Mischpolymerisate vor³.

BACHMANN und TANNER⁴ versuchten die gemischte, katalytisch durch Benzoylperoxyd angeregte Polymerisation der spontan polymerisierenden *Methylenmalonester* mit *Vinylacetat*, *Methacrylsäureester* und *Styrol*, doch lassen

¹ KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 199, Fußnote 872. Berlin: Verlag Chemie 1939. — THOMAS, LIGHTBROWN, SPARKS, FROELICH, MURPHREE: Refiner natur. Gasoline Manufacturer 19, Nr 10, 47 (1940).

² Chem. Zbl. 1940 II, 2595.

³ F. P. 840125; E. P. 502730.

⁴ J. org. Chemistry 4, 493 (1939).

die mitgeteilten Ergebnisse genaue Angaben über den Bau der Polymeren vermissen.

Die Zusammensetzung der fetten Öle als Gemische von Produkten wechselnder Polymerisationstendenz bedingt die Einreihung der Polymerisationsprozesse derselben in diesen Abschnitt.

Die technisch bedeutende Polymerisation von Ölen (Standölbildung) bedient sich in vielen Fällen der beschleunigenden Wirkung von Zusätzen. Die Kenntnis, in welcher Art diese Zusätze zur Wirkung gelangen, verdanken wir den eingehenden Untersuchungen von WATERMAN und VAN VLODROP¹. Besonders Nickel und Schwefeldioxyd, die beide in ihrer Wirksamkeit fast gleichzusetzen sind, wurden als Katalysatoren der Polymerisation fester Öle, vor allem *Leinöl* und *Sojaöl*, eingehend studiert. Dabei hat es sich zeigen lassen, daß neben der Polymerisation auch noch folgende zwei Wirkungen, die den katalytischen Zusätzen zugeschrieben werden müssen, hervorgerufen werden: *Isomerisierung* unter Bildung konjugierter Doppelbindungssysteme und *cis-trans-Umlagerungen*. Beide Erscheinungen, die bei anderen polymerisationsfähigen Stoffklassen bisher kaum oder gar nicht Beachtung gefunden haben², lassen sich auch unter dem Einfluß von Schwefel, Selen oder Tellur herbeiführen und wurden von GRIFITHS und HILDITCH³, BERTRAM⁴, WATERMAN und seiner Schule⁵, sowie von ATHAYALA und JATHAR⁶, vor allem auch an einfachen Modells-substanzen (*Ölsäure-* und *Linolsäureester*) untersucht.

In einer ausführlichen Arbeit beschäftigen sich WATERMAN und seine Mitarbeiter mit der thermischen Polymerisation von *Soja-* und *Leinöl* unter dem Einfluß von Nickel auf Kieselgur bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum und in Stickstoffatmosphäre⁷. Als Kriterien für den Verlauf der Polymerisation werden die Jodzahl, Refraktion und Dichte herangezogen, die sämtliche in klarer Weise die vor sich gehenden Veränderungen während des Prozesses erkennen lassen und es erlauben, neben dem reinen Polymerisationsvorgang (über dessen Verlauf man sich vorläufig noch kein genaues Bild machen kann) die sich abspielenden Isomerisierungen (Aktivierung durch Isomerisierung unter Bildung von konjugierten Doppelbindungen mit höherer Polymerisationsfähigkeit, Elaidierung) zu verfolgen. Zu diesem Zwecke wurde auch die Reaktion mit *Maleinsäureanhydrid* (Adduktbildung nach DIELS-ALDER) herangezogen, um den Verlauf der Bildung konjugierter Doppelbindungssysteme beweisen zu können.

Weitere Arbeiten beschäftigen sich ausführlich mit der Wirkung von Schwefeldioxyd⁸, die interessanterweise fast analog der von Nickel zu sein scheint⁹.

¹ The catalytic Polymerization of fatty Oils. J. Soc. chem. Ind., Trans. 55, 333 (1936).

² Vgl. WATERMAN, VAN VLODROP: J. Soc. chem. Ind., Trans. 55, 320 (1936); Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 629 (1938). — MOORE: J. Soc. chem. Ind., Trans. 38, 320 (1919). — HILDITCH, VIDYARTH: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 122, 552 (1929). — ATHAYALA, JATHAR: J. Indian Inst. Sci., Ser. A 21, XXV, 295 (1939).

³ J. chem. Soc. [London] 1932, 2315.

⁴ Chem. Weekbl. 33, 3 (1936).

⁵ C. R. 5^e Congr. internat. technique et chimique de industries agricoles, Scheveningen 2, 392 (1937); J. Soc. chem. Ind. 57, 87 (1938).

⁶ l. c. Anm. 2.

⁷ WATERMAN, VAN TUSSENBOEK: Chem. Weekbl. 26, 410, 566 (1929); 27, 146 (1930). — Vgl. auch VAN DIJK: Allg. Öl- und Fett-Ztg. 28, 277 (1931); WATERMAN, OOSTERHOF: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52, 895 (1933).

⁸ WATERMAN, VAN VLODROP, PFAUTH: Verfkroniek 13, 15. Juli 1940. — WATERMAN, VAN VLODROP: J. Soc. chem. Ind., Trans. 55, 333 (1936).

⁹ Vgl. HANNEWIJK, OVER, VAN VLODROP, WATERMAN: Verfkroniek 13, 15. August 1940. — WATERMAN, VAN VLODROP, HANNEWIJK: Ebenda 13, 16. September 1940.

II. Mischpolymerisate zweier Stoffe, wovon einer keine Polymerisationstendenz aufweist (Heteropolymerisation).

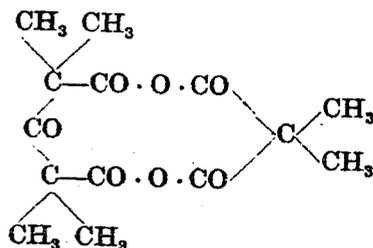
Leitet man in eine konzentrierte ätherische *Dimethylketenlösung* bei -80° CO_2 ein und setzt einige Tropfen ätherischer *Trimethylaminlösung* zu, so findet starke Absorption statt. Nach 4 Stunden werden Äther und Trimethylamin entfernt und der Rückstand mit CHCl_3 behandelt:

Ungelöst bleibt:

I. wahrscheinlich eine Verbindung aus 4 Teilen Dimethylketen und 3 Teilen CO_2 , F. 150° , in organischen Lösungsmitteln schwer löslich, Struktur dieser Verbindung noch fraglich.

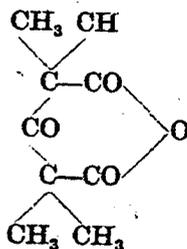
Die CHCl_3 -Lösung wird mit reinem Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es scheidet sich aus:

II. eine Verbindung von 3 Teilen Keten und 2 Teilen CO_2 , Krystalle, F. 132° , wahrscheinlich ein Anhydrid aus Tetramethylacetondicarbonensäure und Dimethylmalonsäure:



Beim Eindampfen des Lösungsmittels von II im Vakuum und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Petroläther gewinnt man eine Verbindung aus 2 Molen Keten und 1 Mol CO_2 :

III. F. 78° , in organischen Lösungsmitteln löslich, Diphenylhydrazon F. 206 bis 207° , wahrscheinlich das Anhydrid der Tetramethylacetondicarbonensäure:



Die Verbindung III entsteht auch aus Produkt II durch Stehen im Exsiccator¹.

Dimethylketen und CS_2 im molaren Verhältnis 5:2 geben bei Anwesenheit von Trimethylamin ein orangerotes Pulver, das sich aus der viscosen Reaktionsmischung mittels Petroläther oder Alkohol ausfüllen läßt. Dieses liefert mit Benzolkohlenwasserstoffen, CS_2 , CHCl_3 und Aceton hochviscose Lösungen.

Im freien Zustand tritt bei 160° Zersetzung, jedoch nicht in die ursprünglichen Komponenten ein. Die Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch) ergab Werte von 6950.

Ein ähnliches Produkt wurde aus 4 (Mol) *Dimethylketen*, 2 CS_2 und 1 CO_2 erhalten².

Ein Gemisch von *Dimethylketen* und COS im molaren Verhältnis 5:2 reagiert auf Zusatz von Trimethylamin unter sehr heftigen Erscheinungen und bildet ein weißes, amorphes Produkt, welches in Alkohol und Petroläther unlöslich ist. Bei 110° tritt Zersetzung ein. Das Molekulargewicht wurde zu 4600—4850 gefunden³.

¹ STAUDINGER, FELIX, HARDER: *Helv. chim. Acta* 8, 306 (1925).

² STAUDINGER, FELIX, GEIGER: *Helv. chim. Acta* 8, 320 (1925).

³ STAUDINGER, HARDER: *Helv. chim. Acta* 8, 321 (1925).

bzw. Ascaridol¹. Ihnen folgen Ozon in CHCl_3 , Benzoesäure und schließlich Benzoylperoxyd.

Einen Zusammenhang zwischen Struktur und Fähigkeit zur Heteropolymerisation kann man ebenfalls beobachten. Substanzen, welche eine $\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}$ -Gruppe oder die Äthylenbindung *nicht* endständig aufweisen, zeigen selbst bei Anwendung stärkster Katalysatoren *keine* Fähigkeit, Heteropolymerisate mit SO_2 einzugehen, z. B. Oleylalkohol, Crotonaldehyd, Acrolein, Methylvinylketon, Acrylsäuremethylester, Crotonsäureester, Cyclohexylacetylen, Dimethylacetylen, tert. Butylacetylen, und allgemein Olefine, welche Cl, CN, phenolisches OH, CHO, CO und Carbäthoxygruppen in Nachbarstellung zur Äthylenbindung enthalten, zeigen keine oder nur sehr geringe Tendenz zur Heteropolymerisation.

Praktisch wird stets *ohne* Verdünnungsmittel gearbeitet, denn in Lösung beobachtet man eine ausgeprägte Bildung von *Sulfonen* monomerer Natur².

Äthylen und SO_2 gibt bei Zusatz von peroxydhaltigem Äther ein amorphes hochmolekulares Produkt, das in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Das Produkt zeigt einen Zersetzungspunkt³ von $300\text{--}310^\circ$ ⁴. Aus Propen und SO_2 wird mit dem gleichen Katalysator oder mit peroxydhaltigem Paraldehyd ein Produkt von der Summenformel $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S})_x$ erhalten, aus dem mit Ammoniak in guter Ausbeute ein Disulfon vom F. 334° erhalten werden kann⁵.

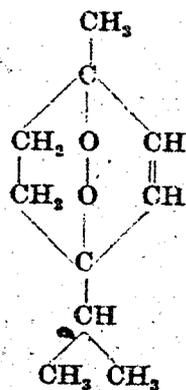
Mit der Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren bei der Heteropolymerisation von *Buten-2* und SO_2 beschäftigten sich SNOW und FREY⁶. Besonderes Augenmerk wurde auf die Wirksamkeit der Nitrate neben Sauerstoff, Benzoylperoxyd und Diäthylperoxyd gelegt. An Hand der nachstehenden Tabelle möge die Aktivität einzelner Nitrate gegenübergestellt werden:

Tabelle 24.

Äquimolekulare Mengen von	Polymerisation in Prozent nach Stunden									
	1,5	2	3	6	9	14	18	24	96	120
Silbernitrat ...	—	—	—	60	—	100	—	—	—	—
Lithiumnitrat .	—	—	10	—	—	90	100	—	—	—
Ammonnitrat .	10	25	—	90	100	—	—	—	—	—
(Salpetersäure)	—	—	3	—	—	—	—	25	75	100

Die Wirksamkeit der einzelnen Katalysatoren hängt selbstverständlich von der *Löslichkeit* derselben in der Reaktionsmischung ab. Untersucht wurde die

¹ Das einzige in der Natur vorkommende, bisher bekannte Peroxyd des α -Terpinen:



Vgl. Chem. Zbl. 1933 I, 1774.

² Vgl. PIPIK: Chem. Zbl. 1940 I, 2146.

³ Die Zersetzungspunkte sämtlicher Polysulfone sind von der Art des Erhitzens abhängig. ⁴ STAUDINGER, RITZENTHALER: Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 466 (1935).

⁵ Siehe Anm. 4, und GLAVIS, RYDEN, MARVEL: J. Amer. chem. Soc. 59, 707 (1937). — HUNT, MARVEL: J. Amer. chem. Soc. 57, 1691 (1935). — Amer. P. 2045592.

⁶ Ind. Engng. Chem. 30, 176 (1938).

Wirksamkeit folgender Katalysatoren¹: Äthylnitrit, Berylliumnitrat, Thalliumnitrat, Magnesiumperchlorat, Perchlorsäure, Calciumnitrat, Nitroprussidnatrium, Phenylmercurinitrat, Mercurinitrat, Triphenylwismut, Tetraäthylblei, Diäthylquecksilber, Zirkonnitrat, Titaninitrat, Natriumnitrat, Uranylacetat, Bariumnitrat, Strontiumnitrat, Bleinitrat, Kobaltnitrat, Isoamylnitrit, Natriumchlorat.

Die Wirkung von Metallalkylen bzw. Metallarylen ist wahrscheinlich mit der Bildung von freien Radikalen, welche den Reaktionsprozeß durch Keimbildung auslösen, erklärlich. Die in obenstehender Tabelle besonders auffallende geringe Wirksamkeit der Salpetersäure scheint mit der Zerstörung bzw. Oxydation der polymerisationsfähigen Doppelbindung des Olefins oder mit der Oxydation des SO_2 (letzteres ist infolge der Abwesenheit von Wasser kaum wahrscheinlich) in Zusammenhang zu bringen. Bei der Polymerisation lassen sich am Ende der Reaktion stets Spuren von freier Schwefelsäure (Spuren von Wasser!) und polymeren Olefinen nachweisen.

Im Falle der Reaktion von *n*-Buten mit SO_2 wirkt anwesendes *Isobuten* hindernd. An dieser Stelle muß an die Polymerisation der Butene für sich mit Phosphorsäure erinnert werden, wo gleichfalls eine Beeinflussung der Polymerisationsfähigkeit durch verschieden gebaute Butene aufeinander nachweisbar ist. Bei der Heteropolymerisation von normal gebauten Olefinen mit SO_2 können auch stets *asymmetrisch substituierte Äthylene* als *Verzögerer* wirken. Leider sind über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Fähigkeit zur Heteropolymerisation keine ausreichenden Unterlagen zur endgültigen Erklärung dieser Erscheinungen vorhanden.

Neben den genannten Katalysatoren ist auch *Wärme* und *Licht* (im Bereich unter 3800 Å) wirksam.

Von weiteren untersuchten Heteropolymerisationen von Olefinen mit SO_2 möge die nachfolgende Aufstellung Aufschluß geben:

Tabelle 25.

Olefin	Summenformel des Endproduktes	Zersetzungs- punkt °C	Katalysator	Literatur
Isobuten ..	$(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S})_x$	340	Wasserstoffsperoxyd und gealterter Paraldehyd	2
Penten-2 ..		290—300	Ascardiol, Wasserstoffsperoxyd und gealterter Paraldehyd	2, 3
Penten-1 ..	$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S})_x$	340	Ascaridol	2, 3
Octen-1 ...		176—200	Wasserstoffsperoxyd und gealterter Paraldehyd	2, 3
Nonen-1 ..		300	Wasserstoffsperoxyd und gealterter Paraldehyd	2, 3

In allen Fällen wird der verflüssigte Kohlenwasserstoff mit flüssigem SO_2 nach Zusatz des Katalysators bei tiefer Temperatur in einem Druckgefäß zusammengbracht und einige Tage bei Raumtemperatur sich selbst überlassen.

Cyclohexen und SO_2 geben nach Zusatz von Ascaridol oder Wasserstoffsperoxyd nach einigen Stunden ein in Chloroform und Dioxan lösliches Polysulfon vom F. über 200°. Die Ausbeute ist gering⁴. *Ozonisiertes Cyclohexen* zeigt kein anderes Verhalten im Reaktionsverlauf. Das *Cyclohexadien* ist be-

¹ Die Wirksamkeit nimmt der Reihe nach ab.

² RYDEN, MARVEL: J. Amer. chem. Soc. 57, 2312 (1935).

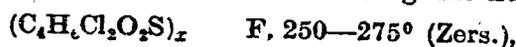
³ RYDEN, GLAVIS, MARVEL: J. Amer. chem. Soc. 59, 707, 1014 (1937).

⁴ RYDEN, GLAVIS, MARVEL: J. Amer. chem. Soc. 59, 1014 (1937). — FREDERICK, COGAN, MARVEL: J. Amer. chem. Soc. 56, 1815 (1934). — SEYER, KING: Ebenda 55, 3140 (1933).

fähigt, auch ohne Katalysatoren mit SO_2 polymere Produkte zu liefern. Ob dabei Verunreinigungen *peroxydischer Natur*, die sich stets in geringen Mengen in mit der Luft in Berührung gestandenem Cyclohexadien nachweisen lassen, katalytisch wirksam sind, muß an dieser Stelle festgehalten werden.

3-Methylcyclohexen reagiert mit SO_2 nur wenig und liefert in geringer Ausbeute ein Polymerisat vom F. 270° , während 3-Cyclohexylpropen in guter Ausbeute ein Polymeres vom F. 330° ergibt. In beiden Fällen wird ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd und Paraldehyd als Aktivator verwendet¹.

Vinylchlorid und SO_2 ². Gleiche Volumina von flüssigem Vinylchlorid und SO_2 sowie $\frac{1}{2}$ Vol. 95proz. Alkohol mit $\frac{1}{5}$ Vol. aktivem Paraldehyd (enthält Peressigsäure) werden unter guter Kühlung vereinigt und in der Druckflasche allmählich auf Raumtemperatur anwärmen gelassen. Nach einer Stunde oder mehr beginnt die Fällung eines unlöslichen Produktes, das durch Eingießen in Äther und wiederholtes Waschen mit Alkohol gereinigt wird. Die Ausbeuten betragen 5—30%. Das Polymere ist in Dioxan wenig löslich und besitzt folgende Zusammensetzung:



enthält somit die doppelte Menge an Olefin als gewöhnlich.

Auf Grund von *alkalischen* Abbaureaktionen kann diesen Polymeren folgende Struktur zugeordnet werden:



Durch flüssiges NH_3 oder verdünntes Alkali erhält man *kein* cyclisches Disulfon wie bei den anderen Olefinpolysulfonen.

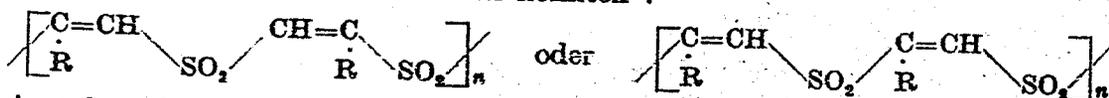
Ascaridol oder Benzoylperoxyd³ sind interessanterweise als Katalysatoren beim Vinylchlorid unwirksam. Reine Peressigsäure erweist sich als sehr aktiv.

Vinylbromid¹ und Allylchlorid³ werden durch Peressigsäure bzw. durch peressigsäurehaltigen Paraldehyd zur Heteropolymerisation mit SO_2 angeregt. Allylbromid zeigt keine Fähigkeit Heteropolymerisation einzugehen².

Über die katalytische Wirkung von Ascaridol bei der Heteropolymerisation von Allylcyanid, Allylessigsäure, *p*-Bromallylbenzol, *o*-Allylphenol, *o*-Allylanisol, Undecylenalkohol, Undecylensäure und Undecylensäuremethylester mit SO_2 berichten RYDEN und Mitarbeiter⁴. Die Ausbeuten sind durchwegs gut und führen meist zu schwer löslichen kautschuk- oder glasähnlichen Produkten.

Bei den Acetylen-Schwefeldioxyd-Heteropolymerisaten werden die gleichen Verhältnisse wie bei den Äthylenkohlenwasserstoff-Heteropolymerisationen angetroffen. Auch hier gelten die gleichen katalytischen Einflüsse und strukturellen Abhängigkeiten für das Bestreben Polymerisationsreaktionen einzugehen.

Die Acetylenpolysulfone können verschiedene Struktur aufweisen, wie MARVEL und Mitarbeiter feststellen konnten⁵:



Acetylenpolysulfon selbst existiert im Gegensatz zum Äthylenpolysulfon *nicht*.

Methylacetylen. 10 ccm flüssiges SO_2 und 10 ccm Methylacetylen (bzw. anderer substituierter Acetylene) werden in der Druckflasche mit 5 ccm Alkohol versetzt und über Nacht unter Kühlung stehen gelassen. Hierauf werden 1—5 ccm längere Zeit gestandener Paraldehyd zugegeben und bei Raumtemperatur unter Verschluss

¹ RYDEN, MARVEL: J. Amer. chem. Soc. 57, 2312 (1935).

² MARVEL, GLAVIS: J. Amer. chem. Soc. 60, 2622 (1938). — MARVEL, DUNLAP: Ebenda 61, 2709 (1939).

³ MARVEL, GLAVIS: J. Amer. chem. Soc. 60, 2625 (1938). — Amer. P. 2114292.

⁴ RYDEN, GLAVIS, MARVEL: J. Amer. chem. Soc. 59, 1014 (1937).

⁵ MARVEL, WILLIAMS: J. Amer. chem. Soc. 61, 2710 (1939).

einige Tage aufbewahrt. Durch Eingießen der Reaktionsmischung in Wasser und Waschen der auftretenden Fällung mit Alkohol und Äther gewinnt man in 40proz. Ausbeute ein amorphes, weißes Produkt von der Zusammensetzung $(C_3H_4O_2S)_x$, welches sich bei 250—260° zersetzt und in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist¹.

Äthylacetylen, *n*-Butylacetylen und *n*-Amylacetylen werden unter den gleichen Bedingungen mit Schwefeldioxyd umgesetzt, wobei als Katalysator gealterter Paralddehyd (Peressigsäure) Verwendung findet².

Die Wirkung von Ascaridol als Katalysator wurde an folgenden Acetylenen festgestellt: *Penten-1*, *Nonin-1*, *Pentadecin-1*, *Phenylacetylen* und *Cyclohexylpropin*³. Die erhaltenen Heteropolymerisate unterscheiden sich bloß durch die verschiedenen Zersetzungspunkte und ihre Löslichkeit.

Butadien-1,3. Zu 15 ccm verflüssigtem *Butadien* und 10 ccm flüssigem SO_2 werden 2—3 ccm peroxydhaltiger Äther zugesetzt, worauf eine explosionsartige Polymerisationsreaktion einsetzt. In 50—60proz. Ausbeute läßt sich eine leicht pulverisierbare Substanz der Zusammensetzung $(C_4H_6O_2S)_n$ vom Zersetzungspunkt 200—220° gewinnen⁴.

Setzt man wechselnde Mengen von *Phenolen* zu, so bleibt die Reaktion beim Monobutadiensulfon stehen. Phenole scheinen somit die Wirkung negativer Katalysatoren zu besitzen. In diesem Zusammenhang ist auf die Redoxreaktion Sauerstoff bzw. Peroxyd-Phenole hinzuweisen, die auch hier zutreffen würde.

Tabelle 26.

Gewichtsprozent von	Pyrogallol	Brenzcatechin	Hydrochinon
0,5	16 g M 3 g P	9 g M 10 g P	10 g M 9,3 g P
1,0	18,5 g M 1,0 g P	17 g M 2 g P	14 g M 4 g P

M = monomeres Sulfon. P = Polysulfon.

Die vorstehende Tabelle 26 veranschaulicht das Ausbeuteverhältnis bei einem Ansatz von 15 ccm Isopren, 10 ccm SO_2 und einer Reaktionsdauer von 12 Stunden.

Das vorhin Gesagte gilt auch für die Heteropolymerisation von *2,3-Dimethylbutadien-1,3* mit SO_2 ⁴.

Styrol reagiert mit flüssigem SO_2 nach Zusatz von Wasserstoffsperoxyd, Paralddehyd (gealtert) oder Ascaridol in gewohnter Weise zu einem Polysulfon vom F. 185—190° (Zers.) in wechselnder Ausbeute. Durch die Einwirkung von Ammoniak auf das Polymerisat wird eine *Depolymerisation* zum cyclischen Sulfon vom F. 280° herbeigeführt⁵.

Es werden in Literatur noch die Mischpolymerisationen von *Penten-1* und *Hendecaen-10-ol-1*, von *Penten-1* und *Undecen-10-säuremethylester*, von *Penten-1* und *Phenylacetylen*, von *Penten-1* und *Vinylchlorid* sowie *Phenylacetylen* und *Vinylchlorid* mit Schwefeldioxyd unter dem Einfluß von Peroxyden beschrieben⁷. In den einzelnen Beiträgen werden auch Strukturfragen erörtert.

¹ RYDEN, MARVEL: J. Amer. chem. Soc. 58, 2047 (1936).

² Siehe Anm. 1. Auch *Phenylacetylen* wurde mit dem gleichen Katalysator zur Heteropolymerisation angeregt, dabei fand sich mit dem durch Ascaridol erhaltenen Produkt kein Unterschied.

³ RYDEN, GLAVIS, MARVEL: J. Amer. chem. Soc. 59, 1014 (1937).

⁴ STAUDINGER, RITZENTHALER: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 465 (1935) und S. 341.

⁵ EIGENBERGER [J. prakt. Chem. 129, 312 (1929)] hat festgestellt, daß das monomere Isoprensulfon in zwei Formen existiert.

⁶ GLAVIS, RYDEN, MARVEL: J. Amer. chem. Soc. 59, 707, 1014 (1937).

⁷ MARVEL, DAVIS, GLAVIS: J. Amer. chem. Soc. 60, 1450, 2624, 2625 (1938).