

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation

Seeligmann, Franz

1906

Schlussfolgerungen

[urn:nbn:de:bsz:31-276090](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276090)

einer deutlichen braunen Färbung begleitet, welche auf eine Zersetzung des ungesättigten Körpers hinweist. Zunächst glaubte ich, diese Braunfärbung auf eine Oxydation durch den im Rohr befindlichen Sauerstoff zurückführen zu müssen. Indessen kehrte sie auch bei der Erhitzung in Kohlensäureatmosphäre wieder, wodurch die stattfindende Zersetzung erwiesen ist.

Durch Lösen des braungefärbten Dicköls in Benzol und Fällen mit Alkohol liess ich, wenn diese Operationen mehrfach wiederholt wurden, ein ziemlich helles Zwischenprodukt isolieren.

Mithin besitzt also der Phenylpropiolsäureallylester im Gegensatz zum Phenylpropiolsäurepropylester die Fähigkeit der mesomorphen Polymerisation. Daraus geht hervor, dass:

1. eine dreifache Bindung kein Hindernis für die Polymerisation ist und dass,
2. zwei mehrfache Bindungen bei Verbindungen dieser Art die Voraussetzung der Polymerisation zu sein scheinen.

Schlussfolgerungen.

(Die Erscheinungen der mesomorphen Polymerisation).

Die Frage, bei welchen Körpern die mesomorphe Polymerisation auftritt, und in welcher Weise ihre Fähigkeit, mesomorph zu polymerisieren, von ihrem inneren Bau abhängig ist, lässt sich zwar hier aus Mangel an dazu notwendigem Material noch nicht erschöpfend behandeln; immerhin lassen sich aber auch jetzt schon einige Regelmässigkeiten zusammenstellen.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, scheinen in der Tat nur solche Körper zu polymerisieren, welche mindestens eine Kohlenstoffdoppelbindung besitzen.

Betrachtet man aber von diesem Gesichtspunkt aus die verschiedenen Körperklassen, so findet man, dass die Poly-

merisation offenbar auch abhängig ist von der Natur der den Bindungen anhängenden Gruppen.

Während beispielsweise

Aethylen ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) ebenso wie auch seine Homologen

Methyläthylen ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$) (Propylen) und

Aethyläthylen ($\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$) (Butylen)

die Eigenschaft der mesomorphen Polymerisation nicht besitzen, kommt diese, wie gezeigt, dem

Phenyläthylen $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{CH} = \text{CH}_2$ (Styrol)

zu. Daraus ergibt sich, dass das Aethylen durch den Eintritt einer Phenylgruppe anders beeinflusst wird, als durch den eines aliphatischen Alkoholradikals und zwar anscheinend in einem der mesomorphen Polymerisation günstigem Sinn.

Führen wir die Betrachtung von den Mono- zu den Disubstitutionsprodukten des Aethylens unter Zugrundelegung des Styrols weiter, so zeigt sich, dass sowohl der Eintritt einer weiteren Phenylgruppe, als auch der gesättigter Alkoholradikale die mesomorphe Polymerisation verhindern. So fehlt diese beim:

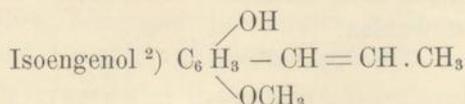
s — Diphenyläthylen ($\text{C}_6 \text{H}_5 \text{CH} = \text{CH C}_6 \text{H}_5$) (Stilben)

sowie beim

s — Methylphenyläthylen ¹⁾ ($\text{C}_6 \text{H}_5 \text{CH} = \text{CH CH}_3$)

(s — Methylstyrol)

und beim



wiederum ein Hinweis darauf, dass der chemische Charakter der substituierenden Gruppen einen mitbestimmenden Einfluss auf die Polymerisationsfähigkeit besitzt.

Dagegen kann ein Unterschied zwischen der Wirkungsweise ungesättigter Alkoholradikale und derjeniger gesättigter wieder zum Vorschein kommen, wenn eine Carboxylgruppe

^{1) 2)} Dr. Kronstein, private Mitteilung.

mit in Betracht gezogen wird. Ein Beispiel dafür bietet die Zimmtsäure, der die Polymerisationsfähigkeit noch abgeht. Wird diese aber mit Methyl- Aethyl- oder Propylalkohol esterifiziert, so ist zwar die mesomorphe Polymerisation nicht vorhanden, wohl aber haben diese Körper schon die Fähigkeit, im Licht in den polymeren Zustand überzugehen.

Wird dagegen die Zimmtsäure mit Allylalkohol esterifiziert, so tritt eine Polymerisation ein, die mit der mesomorphen Polymerisation des Styrols vollkommen übereinstimmt.

Die Erklärung dieser Erscheinungen kann einerseits in dem Grad der Schwächung der Carboxylgruppen durch die verschiedenen Alkoholradikale gesucht werden, andererseits — was in diesem Falle das wahrscheinlichste ist — in dem Auftreten einer weiteren doppelten Bindung, wofür meine Untersuchungen am Zimmtsäureallylester und Phenylpropionallylester sprechen.

Jedenfalls ist festgestellt, dass sowohl ungesättigte Verbindungen mit nur einer $C=D$ Doppelbindung mesomorphe Polymerisation deutlich zeigen, dass aber durch Substituenten die Eigenschaft aufgehoben werden kann und endlich, dass durch Eintritt einer weiteren ungesättigten Gruppe das Polymerisationsvermögen erhalten bleibt. Die definitive Wahrheit dieses Satzes muss allerdings noch durch weitere Beispiele erhärtet werden.

1)

2)

3)

4)

5)

6)

7)

8)

9)