

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation**

**Seeligmann, Franz**

**1906**

B. Weitere Polymerisationsversuche an Verbindungen mit nur einer  
mehrfachen C-Bindung

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

### B. Weitere Polymerisationsversuche an Verbindungen mit nur einer mehrfachen C-Bindung:

Zimmtsäurepropyl-, Hydrozimmtsäureallyl- und Phenylpropionsäurepropylester.

Aus der Unfähigkeit des Stilbens mesomorph zu polymerisieren, kann man schliessen, dass die Polymerisationsfähigkeit von der Art der Substituenten beeinflusst wird.

Ich habe nun zunächst durch Aenderung der Substituenten diese Frage noch weiter zu verfolgen gesucht. Es erschien mir interessant festzustellen, ob bei Vorhandensein zweier doppelter Bindungen durch die Beseitigung der einen die Polymerisationsfähigkeit beeinflusst wird. Dazu benutzte ich, um einen Vergleich mit dem Zimmtsäureallylester zu erhalten, den bereits bekannten Zimmtsäurepropylester und den bis jetzt noch nicht dargestellten Hydrozimmtsäureallylester.

#### Zimmtsäurepropylester.



Dieser Ester wurde bereits von Weger<sup>1)</sup> aus Zimmtsäure und Propylalkohol dargestellt. Ich gewann ihn nach der Fischer'schen Methode unter Verwendung von 4%iger Schwefelsäure (auf den Alkohol bezogen) auf genau dieselbe Weise wie beim Zimmtsäureallylester näher angegeben wurde, und identifizierte ihn durch seinen Siedepunkt (285°) und seine Analyse:

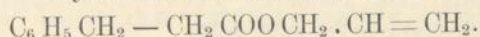
0,1353 g Substanz ergaben 0,3758 g CO<sub>2</sub>  
" " " " 0,0908 g H<sub>2</sub>O

Berechnet für:	Gefunden:
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	
75,75 % C	75,69 % C
7,42 % H	7,52 % H.

<sup>1)</sup> Ann. 221, 76.

Der Zimmtsäurepropylester wurde sowohl offen wie im geschlossenen Rohr bei den verschiedensten Temperaturen erhitzt; es konnte bei ihm aber nach der Erhitzung weder eine Verdickung noch eine Fällbarkeit mit Alkohol beobachtet werden. Mithin geht ihm die Fähigkeit mesomorph zu polymerisieren, ab.

Hydrozimmtsäureallylester.



Der Hydrozimmtsäureallylester wurde nach derselben Methode mit vorzüglichen Ausbeuten zum ersten Male dargestellt. Er siedet bei 257° und ist eine Flüssigkeit von wasserheller Klarheit.

Analyse:

- a. 0,1369 g Substanz ergaben 0,3798 g CO<sub>2</sub>  
 „ „ „ 0,0916 „ H<sub>2</sub>O  
 b. 0,2423 g Substanz ergaben 0,6728 „ CO<sub>2</sub>  
 „ „ „ 0,1606 „ H<sub>2</sub>O.

Berechnet für:

Gefunden:

	a	b
C <sub>12</sub> St <sub>14</sub> O <sub>2</sub>		
75,75 % C	75,64 % C	75,72 % C
7,42 % H	7,50 % H	7,43 % H.

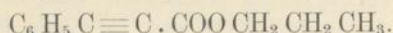
Auch der Hydrozimmtsäureallylester wurde wie der Zimmtsäurepropylester einer Erhitzung unter gewöhnlichem Luftdruck und im zugeschmolzenen Rohr unterworfen, wobei aber weder eine Verdickung noch ein Niederschlag bei Zusatz von Alkohol zu bemerken war; also ist auch dieser Ester nicht imstande zu polymerisieren.

Diese Resultate weisen darauf hin, dass die mesomorphe Polymerisation des Zimmtsäureallylesters weniger durch den Charakter der den Kohlenstoff-Doppelbildungen anhängenden Gruppen bedingt ist, als vielmehr an das Vorhandensein seiner zwei Doppelbindungen geknüpft zu sein scheint. War

dadurch mit einiger Sicherheit festgestellt, dass dem Zimmtsäureallylester ähnliche Verbindungen, wenn sie nur eine Doppelbindung enthalten, nicht polymerisieren, so konnte doch nicht vorausgesehen werden, ob nicht etwa eine Verbindung, welche mit ihr isomer und von ähnlicher Konstitution ist, die Erscheinung der Polymerisation zeigt.

Um nun in dieser Richtung orientiert zu sein, habe ich noch mit dem isomeren Phenylpropiolsäurepropylester Polymerisationsversuche angestellt.

#### Phenylpropiolsäurepropylester.



Dieser bis jetzt noch nicht dargestellte Ester wurde ebenfalls nach der Fischer'schen Methode gewonnen. Er ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt  $148^\circ$  bei 13 mm Druck.

#### Analyse:

- a. 0,1843 g Substanz ergaben 0,5169 g  $\text{CO}_2$   
 „ 0,1069 g  $\text{H}_2\text{O}$   
 b. 0,1794 g Substanz ergaben 0,5033 g  $\text{CO}_2$   
 „ 0,1031 g  $\text{H}_2\text{O}$

#### Berechnet für:

#### Gefunden:

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$	a	b
76,55 % C	76,49 % C	76,51 % C
6,43 % H	6,50 % H	6,44 % H.

Durch Erhitzung in der Röhre traten wiederum nicht die für die mesomorphe Polymerisation oben erwähnten Charakteristica auf.

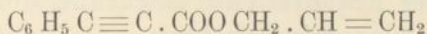
Da also auch dieser Ester mit seiner nur einen dreifachen Bindung nicht polymerisationsfähig ist, so ist dies einerseits ein Beleg dafür, dass, wie vorauszusehen, die Isomerie für die Polymerisationsfähigkeit solcher Verbindungen keine Rolle spielt, andererseits aber wieder ein Hinweis auf

die Bedingung, dass bei gewissen Systemen tatsächlich zwei Doppelbindungen vorhanden sein müssen.

### C. Polymerisationsversuche mit dem Phenylpropionsäureallylester.

In dem Phenylpropionsäurepropylester hatte man es mit einer Verbindung mit einer dreifachen Kohlenstoffverbindung zu thun, während früher immer nur Körper mit doppelter Bindung zu den Polymerisationsversuchen benutzt worden waren. Es war nun zunächst die Frage zu beantworten, ob Körper mit Acetylenbindung überhaupt nicht befähigt sind, mesomorph zu polymerisieren und nur dadurch die Unfähigkeit zur Polymerisation beim Phenylpropionsäurepropylester hervorgerufen wird oder ob nach anderer Ursache zu suchen ist. Ich habe deshalb auch noch Polymerisationsversuche mit dem bis jetzt noch unbekanntem

#### Phenylpropionsäureallylester

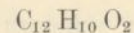


angestellt, den ich in gleicher Weise wie die anderen Ester neu darstellte. Ich habe ein leichtflüssiges stark lichtbrechendes Produkt erhalten, das unter 13 mm Druck bei 152° siedet und ähnlich wie der Zimmtsäureallylester riecht.

#### Analyse:

- a. 0,1723 g Substanz ergaben 0,4883 g CO<sub>2</sub>  
 „ 0,0845 g H<sub>2</sub>O  
 b. 0,1658 g Substanz ergaben 0,4703 g CO<sub>2</sub>  
 „ 0,0806 g H<sub>2</sub>O

Berechnet für:



77,38 % C

5,42 % H

Gefunden;

a

77,29 % C

5,50 % H

b

77,35 % C

5,45 % H.

Wird dieser Ester in geschlossener Röhre erhitzt, so tritt eine starke Verdickung auf. Diese Erscheinung ist von