

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation

Seeligmann, Franz

1906

IV. Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen der Konstitution einer Verbindung und ihrer Fähigkeit mesomorph [...]

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

folgerungen mit dem Styrol auf den Zimmtsäureallylester zu übertragen, die man durch die Nachbildung des Zwischenstadiums der Polymerisation durch Auflösung des Zwischenproduktes im Monomolekularen beim Styrol erbracht hat: dass nämlich, was schon die Viskositätsbestimmungen am Zimmtsäureallylester wahrscheinlich gemacht haben, die mesomorphe Polymerisation in einer Lösung des Zwischenproduktes in dem Monomolekularen besteht.

IV. Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen der Konstitution einer Verbindung und ihrer Fähigkeit mesomorph zu polymerisieren.

A. Polymerisationsversuche mit Stilben und Styracin.

In dem vorhergehenden Teil dieser Arbeit wurde die Fähigkeit des Styrols und des Zimmtsäureallylesters mesomorph zu polymerisieren einer Betrachtung unterzogen.

Um festzustellen, wie sich ähnlich konstituierte Verbindungen der mesomorphen Polymerisation gegenüber verhalten, habe ich nun noch einige weitere Versuche durchgeführt. So wurden zuerst das s-phenylierte Styrol (Stilben) $C_6H_5CH=CH.C_6H_5$ einerseits, und der s-phenylierte Zimmtsäureallylester (Styracin) $C_6H_5-CH=CHCOO-CH_2-CH=CH-C_6H_5$ andererseits der Erhitzung im Apparat C unterworfen. Dabei zeigte es sich schon sehr bald dass während das Styracin polymerisationsfähig ist, dem Stilben diese Fähigkeit vollständig abgeht. Die ersten Anzeichen traten schon dadurch in Erscheinung, dass das erhitzte Stilben beim Abkühlen erstarrte, während das Styracin schon nach verhältnismässig kurzem Erhitzen ($1/4$ Stunde) bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr fest wurde. Diese Tatsache findet darin ihre Erklärung, dass das Stilben durch Erhitzen unverändert blieb, indes das Styracin polymerisierte

und das gebildete Zwischenprodukt als Verunreinigung in Wirkung trat, indem es den Schmelzpunkt des Styracins erniedrigte. Es genügte, ein Styracinkryställchen zu dem durch kurze Erhitzung des Körpers erhaltenen Oel hinzusetzen, um es zum krystallinischen Erstarren zu bringen.

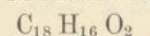
Zweifellos lässt sich die stattfindende mesomorphe Polymerisation des Styracins bei längerem Erhitzen nachweisen. Denn durch Auflösung in Benzol des durch Erhitzen verdickten Produktes und nachfolgende Fällung mit Alkohol ergibt sich derselbe charakteristische Befund wie beim Zimmtsäureallylester und Styrol und ausserdem erhält man durch fortgesetztes Erhitzen das benzolunlösliche Endprodukt, während ein noch so langes Erhitzen des Stilbens kein in Benzol lösliches und durch Alkohol fällbares Produkt, sowie natürlich auch kein unlösliches Endprodukt liefert.

Einen interessanten Unterschied zwischen dem Zimmtsäureallylester und dem Styracin konnte ich beim Fällen der Benzollösung mit Aether beobachten; während das Zwischenprodukt des Allylesters mit Aether einen zähen Körper bildete, fiel das des Styracins in Form eines weissen Pulvers aus.

Das auf diese Weise gefundene Zwischenprodukt habe ich analysiert und folgende Werte gefunden.

- a. 0,1965 g Substanz gaben 0,5878 g CO₂
 „ 0,1089 g H₂O
 b. 0,3026 g Substanz gaben 0,9047 g CO₂
 „ 0,1706 g H₂O

Berechnet für:



81,79 % C

6,10 % H

Gefunden:

a

81,56 % C

6,21 % H

b

81,61 % C

6,32 % H.

Dasselbe ist wie schon erwähnt in Benzol löslich und mit Alkohol aus der Lösung fällbar.

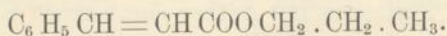
B. Weitere Polymerisationsversuche an Verbindungen mit nur einer mehrfachen C-Bindung:

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 Weger¹⁾ 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:

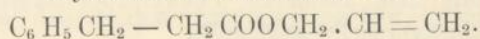
0,1353 g Substanz ergaben 0,3758 g CO₂
" " " " 0,0908 g H₂O

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

¹⁾ 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 CO₂
 „ „ 0,0916 „ H₂O
 b. 0,2423 g Substanz ergaben 0,6728 „ CO₂
 „ „ 0,1606 „ H₂O.

Berechnet für:

Gefunden:

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

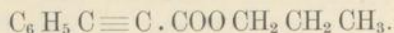
Auch der Hydrozimmtsäureallylester wurde wie der Zimmtsäurepropylester einer Erhitzung unter gewöhnlichem Luftdruck und im zugeschmolzenen Rohr unterworfen, wobei aber weder eine Verdickung noch ein Niederschlag bei Zusatz von Alkohol zu bemerken war; also ist auch dieser Ester nicht imstande zu polymerisieren.

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 Phenylpropionsäurepropylester Polymerisationsversuche angestellt.

Phenylpropionsäurepropylester.



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

Analyse:

- a. 0,1843 g Substanz ergaben 0,5169 g CO₂
 „ 0,1069 g H₂O
b. 0,1794 g Substanz ergaben 0,5033 g CO₂
 „ 0,1031 g H₂O

Berechnet für:

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$
76,55 % C
6,43 % H

Gefunden:

	a	b
% C	76,49 % C	76,51 % C
% H	6,50 % H	6,44 % H.

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

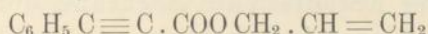
Da also auch dieser Ester mit seiner nur einen dreifachen Bindung nicht polymerisationsfähig ist, so ist dies einerseits ein Beleg dafür, dass, wie vorauszusehen, die Isomerie für die Polymerisationsfähigkeit solcher Verbindungen keine Rolle spielt, andererseits aber wieder ein Hinweis auf

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

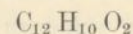


angestellt, den ich in gleicher Weise wie die anderen Ester neu darstellte. Ich habe ein leichtflüssiges stark lichtbrechendes Produkt erhalten, das unter 13 mm Druck bei 152° siedet und ähnlich wie der Zimmtsäureallylester riecht.

Analyse:

- a. 0,1723 g Substanz ergaben 0,4883 g CO₂
 „ 0,0845 g H₂O
 b. 0,1658 g Substanz ergaben 0,4703 g CO₂
 „ 0,0806 g H₂O

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

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 Phenylpropionsäureallylester im Gegensatz zum Phenylpropionsäurepropylester 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:

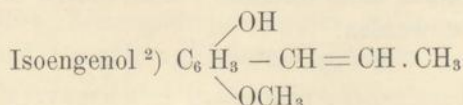
s — Diphenyläthylen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$) (Stilben)

sowie beim

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

(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=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)