

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation

Seeligmann, Franz

1906

B. Darstellung des Endproduktes und sein Verhalten gegenüber
Lösungsmitteln

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

ester, somit ein Polymeres derselben, vorliegt; ob dies aber ein Gemisch verschiedener Polymerer oder ein einheitlicher Körper ist, konnte nicht entschieden werden.

B. Darstellung des Endprodukts und sein Verhalten gegenüber Lösungsmitteln.

Die Bildung des Endprodukts erfolgt von selbst, wenn man den Ester lange genug erhitzt; dabei ist es gleichgültig, welche Temperatur man innehält; je höher sie ist, desto rascher vollzieht sich das Festwerden. Sehr gut z. B. gelingt die Darstellung durch Erhitzen auf 210°. Das Endprodukt stellt einen festen, durchsichtigen, klaren, gelbgefärbten und amorphen Körper dar, der sich von dem Zwischenprodukt durch seine Unlöslichkeit in Benzol unterscheidet.

Analyse:

0,3047 gr Substanz ergaben

0,8535 gr CO₂ und

0,1835 gr H₂O

Berechnet für:

C₁₂ H₁₂ O₂

76,59 % C

6,40 % H

Gefunden:

76,38 % C

6,70 % H

Aus der Analyse ist ersichtlich, dass auch das Endprodukt in einem polymeren Verhältnis zum monomolekularen Zimmtsäureallylester steht. Die Art und Weise, wie der Uebergang des Zwischenprodukts in das Endprodukt stattfindet, konnte nicht festgestellt werden und es werden hierzu auch noch eingehende Untersuchungen notwendig sein. Jedenfalls aber stellt die Bildung des Endprodukts einen eigenartigen Vorgang dar, wenn man in Betracht zieht, dass dieselbe doch nur stattfindet, wenn die Bildung von Zwischenprodukt vorhergegangen und die gleichzeitige Anwesenheit von monomolekularem Ester dazu erforderlich ist. Zwischenprodukt allein liefert durch Erhitzen kein Endprodukt.

Zeigte es sich einerseits, dass im Endprodukt kein Zwischenprodukt mehr ist, indem es im gepulverten Zustande nichts in Benzol Lösliches abgab, so konnte ich andererseits nachweisen, dass bei geeigneter Behandlung das Endprodukt wiederum einen Zerfall in Zwischenprodukt und monomolekularem Ester erleidet.

Erhitzt man nämlich das Endprodukt bis zum Schmelzen, so destilliert monomolekularer Ester ab und es bildet sich wieder Zwischenprodukt zurück, erkenntlich durch seine Benzollöslichkeit und Fällbarkeit mit Alkohol.

Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch, als ich das Endprodukt mit Chloralhydrat, um es in Lösung zu bringen, kochte, wobei anzunehmen ist, dass auch hier die Rückbildung des Zwischenprodukts nur durch die langandauernde Erhitzung mit diesem Lösungsmittel hervorgerufen wird, was umso wahrscheinlicher ist, da ja auch nur ein Teil des Endproduktes und zwar erst nach mehrtägigem Kochen in Lösung ging.

Da das Endprodukt in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, versuchte ich mit Chloralhydrat nach Ed. Schaer¹⁾ die Lösung zu bewerkstelligen. Während Schaer aber mit wässrigen resp. alkoholischen Lösungen des Chloralhydrats arbeitete, benutzte ich, weil damit das erwünschte Ziel nicht zu erreichen war, das Chloralhydrat direkt. Wurde das Endprodukt mit siedendem Chloralhydrat am Rückflusskühler behandelt, so bedurfte es tagelangen Kochens, bis eine nennenswerte Lösung eintrat. Diese wurde dann von dem ungelöst gebliebenen Endprodukt abfiltriert und mit Benzol stark verdünnt. Durch wiederholtes Behandeln mit Wasser liess sich aus der Benzollösung das Chloralhydrat entfernen. Nach dem Trocknen wurde das Benzol zum grössten Teil abdestilliert. Das restierende Produkt gab beim Eintragen

¹⁾ Ed. Schaer: „Die Anwendung des Chloralhydrats in seinen hochprozentigen Lösungen bei forensischen Untersuchungen, Arzneimittelnachprüfungen und technischen Expertisen“, Vortrag geh. auf dem V. inter. Congr. für angew. Chemie am 4. Juni 1903.

in Alkohol jene charakteristische Fällung, wie sie bei der Isolierung des Zwischenprodukts aus dem verdickten Ester beobachtet worden war, nämlich einen Körper, der in Benzol löslich und mit Alkohol fällbar ist.

Also geht aus den eben beschriebenen Versuchen über die Einwirkung sowohl von Wärme direkt, als auch von erhitztem Lösungsmittel auf das Endprodukt hervor, dass bei beiden Operationen ein Zerfall des Endprodukts in Zwischenprodukt und monomolekularen Ester eintritt.

III. Aenderungen physikalischer Konstanten und fortschreitender Polymerisation beim Zimmtsäureallylester und Styrol.

Wie ich gezeigt habe, spielt sich die Polymerisation sowohl ohne Abgabe und ohne Aufnahme irgend eines Elements als auch ohne molekulare Verschiebung ab. Es schien daher ein besonders geeigneter Fall vorzuliegen für die Verfolgung der Aenderungen einiger physikalischer Konstanten mit fortschreitender Polymerisation. Ich wählte dazu die Refraktion, das spezifische Gewicht und die Viskosität des monomolekularen Zimmtsäureallylesters und des monomolekularen Styrols.

A. Bestimmungen mit dem Zimmtsäureallylester.

Refraktion.

Da einerseits der Ester im Laufe der Erwärmungen eine sehr dicke Konsistenz annimmt und deshalb durch Umschütten aus dem besonderen Erwärmungsgefäß in das zur Untersuchung dienende Prisma wesentliche Verluste eintraten, andererseits die Reinigung des Prismas mit grossen Schwierigkeiten verbunden war, so konstruierte ich einen Apparat, der gestattet, die Erwärmung im Prisma selbst vorzunehmen.

Er bestand aus einem gusseisernen Kessel mit oben abnehmbarem Deckel, der so beschaffen war, dass er mit 12 Schrauben (luftdicht durch Lederpackung) mit dem Kessel verbunden werden konnte. (vergl. Fig. 1)

Vor
des
Zur
Wä
dur
ein
ben

ma
(21
ein
vor