

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation

Seeligmann, Franz

1906

A. Darstellung des Zwischenproduktes aus dem durch Erhitzen verdickten
Zimmtsäureallylester

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

mit Alkohol gefällt und mit Wasser ausgekocht, oder das neugebildete Produkt durch Abtreiben des Styrols mit Wasserdampf isoliert, getrocknet und gewogen. Dabei stellte es sich heraus, dass die Gelatinierung eintritt, wenn ungefähr die Hälfte des angewandten Styrols in das Zwischenprodukt übergegangen ist.

Es gelang mir festzustellen, dass beim Erhitzen des Zimmtsäureallylesters ganz analoge Erscheinungen sich abspielen. Der Ester verdickt sich ohne dass sich, wie die Analyse zeigt, seine prozentuale Zusammensetzung ändert:

0,1280 gr Substanz gaben
0,3588 gr Kohlensäure und
0,0731 gr Wasser

Berechnet für:

$C_{12}H_{12}O_2$:
76,59 % C
6,40 % H

Gefunden:

76,46 % C
6,40 % H

Eine Probe dieses verdickten Esters mit Alkohol behandelt gibt ein festes Produkt. Beim weiteren Erhitzen tritt die spontane Gerinnungserscheinung ein, mit der auch das ganze Produkt in Benzol unlöslich wird, um endlich bei weiterem Erhitzen sich in einen spröden, festen, bernsteinähnlichen Körper zu verwandeln.

A. Darstellung des Zwischenproduktes aus dem durch Erhitzen verdickten Zimmtsäureallylester.

Durch Erhitzen auf ca. 210° in unten näher beschriebenen Apparaten wurden je nach Dauer und Höhe der Erhitzung — wie aus den später gegebenen Tabellen zu ersehen ist — mehr oder weniger dickflüssige Produkte erhalten, von denen die konsistenteren, d. h. in der Polymerisation vorgeschritteneren die besseren Ausbeuten an Zwischenprodukt lieferten. Die Methode der Gewinnung war folgende: Der durch Erhitzen stark verdickte Zimmtsäureallylester wurde in sehr wenig Benzol aufgenommen und die Lösung

in ein grosses Becherglas voll Alkohol gegossen. Bei Anwendung von zu grossen Mengen Benzols und zu geringen Mengen Alkohols erhält man nur geringe Ausbeuten, da die Hauptmenge in dem Gemisch von Ester, Benzol und Alkohol gelöst bleibt. Am besten erhält man das Zwischenprodukt, wenn man das in möglichst wenig Benzol gelöste Polymerisationsprodukt in die 80fache Menge Alkohol einträgt. Es fällt eine weisse klebrige Masse aus, die, wenn man sie einige Stunden mit dem Alkohol in Berührung lässt, zu einem festen amorphen Körper erstarrt.

Beim Versuch, durch Aether den eingeschlossenen Alkohol zu entziehen, wurde die Masse wieder schmierig. Um eine Substanz zu erhalten, die bei der Analyse richtige Werte ergab, wurde diese Masse wiederum in Benzol gelöst und abermals mit Alkohol gefällt, wobei sie nicht mehr klebrig, sondern direkt fest ausfällt. Durch Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol und Trocknen bei 100° erhielt ich eine Substanz, deren Analyse folgende Ergebnisse lieferte:

- I. 0,1992 gr Substanz ergaben
0,5587 gr CO₂ und
0,1167 gr H₂O
- II. 0,3270 gr Substanz ergaben
0,9174 gr CO₂ und
0,1905 gr H₂O

Berechnet für:

C₁₂H₁₂O₂
76,59% C
6,40% H

Gefunden:

I.	II.
76,90% C	76,40% C
6,47% H	6,42% H

Es ist gleichgültig, in welchem Stadium der Erwärmung bzw. Polymerisation man die Ausfällung des Zwischenprodukts vornimmt. Denn stets erhält man dieselbe Substanz, wenn auch quantitativ jeweils verschieden, da die Menge des Zwischenprodukts mit fortschreitender Polymerisation regelmässig wächst.

Es ist damit konstatiert, dass noch ein Körper derselben Zusammensetzung wie Zimmtsäureallyl-

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:

C₁₂H₁₂O₂

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.