

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation

Seeligmann, Franz

1906

II. Polymerisation des Zimmtsäureallylesters

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

II. Polymerisation des Zimmtsäureallylesters.

A. Kronstein stellt, wie in der Einleitung dargetan wurde, alle die Körper, bei deren Polymerisation die Bildung eines Zwischenprodukts statthat, in die Klasse der „mesomorph polymerisierenden“. Nach den von ihm zuerst am Styrol gemachten Beobachtungen teilt er den Vorgang bei dieser Art der Polymerisation, zu der auch, wie ich weiter unten nachweisen werde, der Zimmtsäureallylester zu rechnen ist, in zwei Phasen¹⁾:

Die erste Phase beginnt mit der Verdickung und endigt in dem Moment der Gelatinierung. Die Produkte dieser Phase sind in Benzol löslich.

Die zweite Phase nimmt mit dem Unlöslichwerden in Benzol, welches mit der Gelatinierung zusammenfällt, ihren Anfang. Die Produkte dieser Phase sind, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, in Benzol unlöslich.

Wird das Produkt in einem beliebigen Moment der ersten Phase in Benzol gelöst und mit Alkohol versetzt, so scheidet sich beim Styrol ein dickes Oel, beim Zimmtsäureester eine weisse, käsige Masse aus. Vom Fällungsmittel getrennt, wird das Produkt bei beiden Körpern nach einiger Zeit fest, bleibt aber benzollöslich.

Kronstein machte nun, nachdem er sich überzeugt hatte, dass dieses neu aufgefundene Polystyrol das erste Produkt der Polymerisationsprozesse ist, in das sich Styrol verwandelt und bis zum Auftreten des Unlöslichwerdens als solches erhalten bleibt, folgende Versuche, um die Rolle zu ermitteln, welche dieses Zwischenprodukt bei der spontan auftretenden Gelatinierung spielt:

Eine grössere Menge Styrol wurde einer Temperatur von 200° ausgesetzt und stündlich von derselben Proben genommen, ohne dass das Erhitzen unterbrochen wurde. Die herausgenommenen Proben wurden entweder in Benzol gelöst,

¹⁾ Ber. 35, 4154.

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.

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)