

Prom. Nr. 3123

**Über die Polymerisation und  
Copolymerisation von  
Verbindungen mit wenig  
reaktiver Doppelbindung**

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

**Ulrich Niklaus**

dipl. Ing.-Chem. ETH  
von Zauggenried (Kt. Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Korreferent: Herr Prof. Dr. F. Held

Zürich 1961

Offsetdruck: Schmidberger & Müller

**Meinen Eltern  
in grosser Dankbarkeit gewidmet**

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. Hopff,

meinen aufrichtigen Dank für das stete Interesse und Wohlwollen,  
welches er mir und meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Leer - Vide - Empty

## Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	5
II.	Zur Theorie der Copolymerisation	7
III.	Darstellung von Monomeren	14
IV.	Polymerisation und Copolymerisation von Verbindungen mit wenig reaktionsfähiger Doppelbindung	
	A. Polymerisation mit Radikalmechanismus	
	1. Massen- oder Lösungspolymerisation	21
	2. Emulsionspolymerisation	35
	3. Copolymerisationsdiagramm	45
	4. Q - e Schema	47
	B. Polymerisation mit Ionenmechanismus	48
	1. Anionische Polymerisation	51
	2. Kationische Polymerisation	55
V.	Experimenteller Teil	
	A. Herstellung von Monomeren	68
	B. Polymerisationen	
	1. Massen- oder Lösungspolymerisation	80
v	2. Emulsionspolymerisation	81
	3. Anionische Polymerisation	83
	4. Kationische Polymerisation	86
	5. Zusammenstellung und Abkürzungen der Monomeren	87
	6. Reinigung der Monomeren	88
VI.	Zusammenfassung	89

## I. EINLEITUNG

Mit dem Auftreten der Kunststoffe wurde fast gleichzeitig das Problem der Copolymerisation aktuell, denn bald erkannte man, dass nahezu alle bekannten Monomeren miteinander Copolymerisate bilden. Weil dabei Kunststoffe mit teilweise völlig neuen Eigenschaften hervorgebracht werden konnten, und man naturgemäss bestrebt war, die mögliche Variationsbreite der Kunststoffe voll auszunützen, setzte in dieser Richtung eine stürmische Entwicklung ein. Sie führte zu wirtschaftlich bedeutenden Produkten wie - um nur eine kleine Auswahl zu nennen - den verschiedenartigsten synthetischen Kautschuken (Buna S, Buna N, Butylgummi) oder zu zahlreichen Copolymerisaten von Vinylchlorid mit Acrylestern, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Acrylnitril u.ä., die alle in der Technik und als Verbrauchsgüter weitverbreiteten Zugang gefunden haben.

Im Laufe der Untersuchungen wurde auch festgestellt, dass sogar ungesättigte Verbindungen, die für sich allein nicht oder nur sehr schlecht zum Polymerisieren gebracht werden können, mit gewissen Monomeren in rascher Reaktionsfolge glatt zu Kettenmolekülen zusammentreten können, wie man es am Beispiel der Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Stilben oder  $\alpha$ -Methylstyrol antrifft<sup>1)</sup>.

Diese anfänglich einfach als Tatsache hingenommene Erscheinung führte bald zu weiteren, rein wissenschaftlichen Untersuchungen, die zur Kenntnis und Erklärung der Copolymerisation von "wenig reaktionsfähigen" Monomeren dienen sollten.

---

1) F.M. LEWIS, F.R. MAYO, J.Amer.chem.Soc. 70, 1533 (1948)

In der vorliegenden Arbeit sollen nun die Polymerisations- und Copolymerisationsfähigkeit von Verbindungen mit isolierten und reaktionsträgen Doppelbindungen untersucht werden. Als spezielle Verbindungsklasse sollen Dienaddukte behandelt werden, die aus Butadien und Dienophilen leicht zugänglich sind. Die Additionsprodukte stellen ihrerseits Derivate der Tetrahydrophthal- und Tetrahydrobenzoesäure dar und sind zugleich Cyclohexenabkömmlinge. Um die Einflüsse der Konstitution auf die Polymerisationsfähigkeit der Monomeren abklären zu können, sollen weitere geeignete ungesättigte Verbindungen hergestellt und untersucht werden.

Anlass zu dieser Arbeit gab ein Patent der I.G.-Farbenindustrie, welches die Copolymerisation von Tetrahydrophthalsäureestern mit einigen bekannten Monomeren zum Gegenstand hat<sup>2)</sup>.

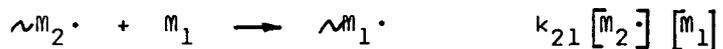
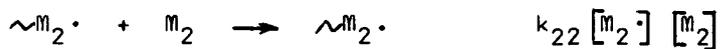
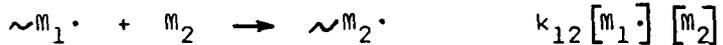
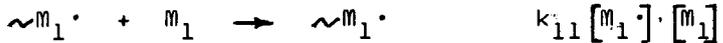
---

2) H. HOPFF & W. RAPP, D.R.P. 695 756 (1940)

## II. ZUR THEORIE DER COPOLYMERISATION

---

Betrachtet man die Copolymerisation von zwei verschiedenen Monomeren  $M_1$  und  $M_2$ , so hat man zwei Arten von aktiven Polymeren zu unterscheiden, je nachdem, ob das zuletzt angelagerte Monomere, also das aktive Kettenende, von einem  $M_1$ - oder  $M_2$ -Molekül gebildet wird, allerdings unter der Voraussetzung, dass die Reaktionsfähigkeit der Endgruppe unabhängig ist von der Länge der Kette. Gelten ferner die üblichen Voraussetzungen: a) die Kettenlänge ist gross, sodass der Verbrauch der Monomeren bei Start-, Abbruch- und Uebertragungsreaktionen gegenüber der Wachstumsreaktion vernachlässigt werden kann; b) für die Konzentration der aktiven Zentren kann ein quasistationärer Zustand angenommen werden, dann erhält man unter Verwendung der vier möglichen Wachstumsreaktionen und ihrer Geschwindigkeiten:



unmittelbar die heute allgemein als gültig anerkannte Copolymerisationsgleichung<sup>3-5)</sup>:

---

3) T. ALFREY JR. & G. GOLDFINGER, J.chem.Phys. 12, 205 (1944)

4) F.R. MAYO & F.M. LEWIS, J.Amer.chem.Soc. 66, 1594 (1944)

5) F.T. WALL, J.Amer.chem.Soc. 66, 2050 (1944)

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \quad (1)$$

wobei  $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$  und  $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ , also angeben, wieviel mal schneller ein Kettenende (z.B.  $M_1 \cdot$ ) mit seinem eigenen Monomeren (also  $M_1$ ) reagiert als mit dem andern Monomeren.

Eine Berücksichtigung der vorletzten Endgruppe auf die Reaktionsfähigkeit des aktiven Polymeren ergab gemäss früheren Veröffentlichungen<sup>6,7)</sup> keine grundlegend neuen Resultate, die eine Abänderung der vorher gemachten Voraussetzungen notwendig erscheinen lassen. Später fanden jedoch BARB<sup>8,9)</sup> und HAM<sup>10,11)</sup>, dass polare Monomere (z.B. Acrylnitril) eine abstossende Wirkung auf schon eingebautes gleiches Monomeres zeigen, sodass der Einfluss der zweitletzten Gruppe in Erscheinung tritt, was indessen von JOSHI<sup>12)</sup> angezweifelt wird.

Die Gleichung (1) gibt das Verhältnis an, in dem die beiden Monomeren ins Kettenmolekül eingelagert werden, und zwar als Funktion der Konzentrationen dieser beiden Stoffe im Reaktionsgemisch. Bei geringem Umsatz bleibt die Zusammensetzung des Monomeregemisches praktisch konstant; dann ist das obige Verhältnis  $\frac{d [M_1]}{d [M_2]}$  gleich dem Verhältnis  $\frac{m_1}{m_2}$ , also den Molzahlen der Monomeren im gebildeten Polymerisat. Bei Kenntnis der beiden r-Werte kann man

- 
- 6) E. MERZ, T. ALFREY JR. & G. GOLDFINGER, J. Polym. Sci. 1, 75 (1946)  
7) F.R. MAYO & C. WALLING, Chem. Reviews 46, 191 (1950)  
8) W.G. BARB, J. Polym. Sci. 11, 117 (1953)  
9) W.G. BARB, J. Polym. Sci. 18, 310 (1955)  
10) G.E. HAM, J. Polym. Sci. 14, 87 (1954)  
11) G.E. HAM, J. Polym. Sci. 24, 349 (1957)

mittels dieser Gleichung für jedes gewünschte Monomerengemisch die augenblickliche Zusammensetzung des entstehenden Polymerisats berechnen. Umgekehrt kann man bei geeigneter Wahl der Monomeren und nach kleinem Umsatz das Polymerisat analysieren und aus dem Ergebnis dessen Zusammensetzung ausrechnen. Aus zwei derartigen Bestimmungen mit verschiedenen zusammengesetzten Ausgangsmischungen lassen sich  $r_1$  und  $r_2$  nach mehreren rechnerischen oder graphischen Methoden<sup>4,13)</sup> bestimmen; so wurde von WHELAN<sup>14)</sup> beispielsweise auch ein Nomogramm zur Berechnung der  $r$ -Werte aufgestellt.

Die Monomeren werden mit Vorteil so gewählt, dass nur eines der beiden ein bestimmtes Element enthält, sodass auf Grund des Gehaltes des Polymeren an diesem Element unmittelbar auf die Zusammensetzung geschlossen werden kann; die Möglichkeit der Ueberprüfung des Resultates über das zweite Monomere ist wünschenswert (z.B. Methylmethacrylat [O] / Acrylnitril [N]).

Eine exakte Analyse ist unerlässlich, weil sonst erhebliche Fehler bei den  $r$ -Werten auftreten. Weiter ist die restlose Abtrennung von Lösungsmittel und nicht umgesetztem Monomeren von grösster Wichtigkeit, jedoch vielfach mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden, vor allem ist es inkludiertes Lösungsmittel, welches sich schlecht entfernen lässt<sup>15,16)</sup>. Sodann ergeben die üblichen Analysemethoden bei Hochpolymeren oft verfälschte Werte,

- 
- 12) R.M. JOSHI, J.Polym.Sci. 17, 125 (1955)  
13) M. FINEMAN & S.D. ROSS, J.Polym.Sci. 5, 259 (1950)  
14) J.M. WHELAN, J.Polym.Sci. 14, 409 (1954)  
15) O. FUCHS, Angew.Chem. 64, 488 (1952)  
16) H. STAUDINGER & W. DOEHLE, J.prakt.Chem. 161, 219 (1942)

sodass empirische Korrekturen nach Testversuchen notwendig sind<sup>18-20</sup>).

Die erhaltenen Parameter (r-Werte) beziehen sich allerdings nur auf ein bestimmtes aktives Polymeres und haben zudem beim Ionenmechanismus andere Werte als beim Radikalmechanismus<sup>21-23</sup>).

Die Art der Keimbildung und des Abbruchs sowie die Polymerisationsgeschwindigkeit haben auf die Grösse der Parameter keinen Einfluss, hingegen sind sie - als Verhältnis zweier Geschwindigkeitskonstanten - von der Temperatur abhängig. Diese Abhängigkeit ist jedoch relativ gering und kann bei den üblichen Polymerisationstemperaturen (20 - 80<sup>o</sup>) vernachlässigt werden<sup>18,24</sup>). Auch eine sichtbare Abhängigkeit der Parameter vom Milieu konnte bisher noch nicht beobachtet werden, obwohl in erster Linie ein Einfluss der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels zum vornherein nicht abzuweisen wäre, vor allem, wenn man in Betracht zieht, dass teilweise ionische Uebergangszustände bei der Anlagerung eines Monomeren als sicher angenommen werden dürfen.

Beim eingehend untersuchten Monomerenpaar: Styrol/Methylmethacrylat wurde festgestellt, dass die ermittelten r-Werte übereinstimmen, ob die Polymerisation photochemisch, thermisch oder durch

- 
- 17) H. STAUDINGER, *Angew.Chem.* 64, 152 (1952)
  - 18) F.M. LEWIS, *J.Amer.chem.Soc.* 70, 1519 (1948)
  - 19) K. NOZAKI, *J.Polym.Sci.* 1, 455 (1946)
  - 20) C. WALLING, E.R. BRIGGS, K.B. WOLFSTIRN & F.R. MAYO, *J.Amer.chem.Soc.* 70, 1537 (1948)
  - 21) T. ALFREY JR. & C.G. OVERBERGER, *J.Polym. Sci.* 4, 539 (1949)
  - 22) F.C. FORSTER, *J.Polym.Sci.* 5, 369 (1950)
  - 23) Y. LANDLER, *C.r.Acad.Sci.* 230, 539 (1950)

Peroxyde ausgelöst wurde, ob sie sehr langsam oder sehr rasch, in Masse oder in verschiedenen Lösungsmitteln oder gar in Emulsion verläuft<sup>25)</sup>.

Ein Nachteil der r-Werte liegt darin, dass sie nur für ein bestimmtes Monomerenpaar Gültigkeit haben. Eine wesentliche Erleichterung des Verständnisses dieser Wechselwirkungsgrößen und der Zusammenhänge zwischen der Struktur des Monomeren und seinem reaktionskinetischen Verhalten wäre dann möglich, wenn man anstatt dieser r-Werte Größen fände, welche nur von der Struktur der Monomeren abhängen und für jedes einzelne Monomere charakteristische Konstanten darstellten.

Ausgehend von der Annahme, dass die Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktionen hauptsächlich von Resonanzerscheinungen und Wechselwirkungen von Ladungen in der Doppelbindung (der Monomeren und Radikale) abhängen, kommt man zu folgenden Gleichungen<sup>26-28)</sup>:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{-e_1(e_1 - e_2)} \quad \text{und} \quad r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot e^{-e_2(e_2 - e_1)}$$

wobei Q die allgemeine Reaktionsfähigkeit (vorwiegend auf Resonanzstabilisierung basierend) der entsprechenden Monomeren und Radikale und e die effektiven positiven oder negativen Ueberschussladungen an der Doppelbindung der reagierenden Molekel

---

- 24) G. GOLDFINGER & M. STEIDLITZ, J.Polym.Sci. 3 786 (1948)
- 25) F.T. WALL, R.E. FLORIN & C.J. DELBECQ, J.Amer. chem.Soc. 72, 4769 (1950)
- 26) T. ALFREY JR. & C.C. PRICE, J.Polym.Sci. 2, 101 (1947)
- 27) R.G. FORDYCE, E.C. CHAPIN & G.E. HAM, J.Amer. chem. Soc. 70, 2489 (1948)

darstellen. Anstelle einer ausgedehnten Tabelle der  $r$ -Werte kann man nun die verschiedenen Monomeren in ein  $Q/e$  - Diagramm einordnen, in welchem jedes Monomere einen bestimmten Punkt einnimmt; allerdings muss man ein erstes Monomeres in diesem Schema willkürlich festlegen, was für Styrol mit den Werten  $Q = 1,0$  und  $e = -0,8$  getan wurde<sup>28)</sup>.

Neben den hervorstechenden Vorteilen dieser Charakterisierung treten aber praktisch grosse Nachteile durch die allzu starke Schematisierung der gemachten Voraussetzungen auf; häufig wird mit den experimentellen Tatsachen nur eine bescheidene Uebereinstimmung erzielt. So wird beispielsweise der Einfluss einer sterischen Hinderung nicht berücksichtigt - und gerade bei der vorliegenden Arbeit kommt bei einer Vielzahl der untersuchten Monomeren dem Faktor der sterischen Hinderung grosse Bedeutung zu.

In neuester Zeit wurden von SCHWAN und PRICE<sup>29)</sup> neue Gleichungen hergeleitet, welche zur genaueren Ermittlung der die Copolymerisation beeinflussenden Resonanz- und elektrischen Faktoren dienen. Diese Gleichungen sind für beliebige Temperaturen anwendbar und liefern  $e$  in elektrostatischen Einheiten und  $q$  in kcal/Mol.

$$r_1 = e \frac{-(q_1 - q_2)}{RT} \cdot e^{-7,23 \cdot 10^{20} \frac{e_1(e_1 - e_2)}{RT}}$$

$$r_2 = e \frac{-(q_2 - q_1)}{RT} \cdot e^{-7,23 \cdot 10^{20} \frac{e_2(e_2 - e_1)}{RT}}$$

Für eine grosse Zahl von Monomeren wurden die neu

---

28) C.C. PRICE, J.Polym.Sci. 3, 772 (1948)

berechneten Faktoren von den Verfassern tabelliert und eine gute Uebereinstimmung mit den HAMMETT'schen  $\sigma$  - Werten sowie andern kinetischen und theoretischen Betrachtungen gefunden.

---

- 29) T.C. SCHWAN & C.C. PRICE, J.Polym.Sci. 40, 457  
(1959)

### III. DARSTELLUNG VON MONOMEREN

Nachdem schon HOPFF und RAUTENSTRAUCH<sup>30)</sup> im Jahre 1938 1,2,3,6-Tetrahydrobenzonnitril durch Umsetzung von Butadien mit Acrylnitril in wässrigem Medium in guter Ausbeute erhalten hatten, bildete die Herstellung dieser Verbindung den Gegenstand verschiedener Patente und Veröffentlichungen<sup>31-35)</sup> Zur Verhinderung der Polymerisation der Edukte werden meistens geringe Mengen Hydrochinon zugegeben; die erzielten Ausbeuten liegen zwischen 50 und 95%.- Mit kleinen Abweichungen wurde nach der Vorschrift von BERGMANN und HERRMANN<sup>36)</sup> gearbeitet. Dabei fiel das Produkt mit Ausbeuten bis zu 93% an.

Zur Herstellung der Dimethyl- und Diäthylester der 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäure durch Veresterung des Anhydrids mit dem entsprechenden Alkohol wurden die Vorschriften von COPE und HERRICK<sup>37)</sup> nachgearbeitet und Ausbeuten von 91 bzw. 89% erhalten (Lit. 80 bzw. 86%).

Bei der Darstellung von 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäuredinitril geht man am besten vom Fumarsäureester aus, den man nach MOWRY und BUTLER<sup>38)</sup> zum Diamid umsetzt, welches seinerseits durch Wasserabspaltung zum Fumarodinitril umgewandelt wird. Während ALDER<sup>39)</sup> das Dienaddukt durch total 500-

---

30) H. HOPFF & C. RAUTENSTRAUCH, D.R.P. 710 131

31) H.J. PISTOR, H. PLININGER, Liebigs Ann.Chem. 562, 239 (1949)

32) U.S. 2 563 206, zit. nach Chem.Abstr. 46, 3074 (1952)

33) A.P. TERENTJEW, Westnik.Mosk.Univ. 6, zit. nach Chem.Abstr. 47, 6877 (1953)

34) D.R.P. 857 637, zit.nach Chem.Abstr. 47, 1123 (1953)

stündiges Einleiten von Butadien in Fumarodinitril (gelöst in Toluol) in 76%-iger Ausbeute erhielt, fällt das gleiche Produkt nach eigener Vorschrift durch vierstündiges Erhitzen der Komponenten im Autoklaven unter Zugabe eines Polymerisationsinhibitors praktisch quantitativ an.

Zur Herstellung von 4-Phenyl-Derivaten der 1,2,3,6-Tetrahydrophthal- und Tetrahydrobenzoesäure ist in allen Fällen 2-Phenylbutadien als Dienkomponente erforderlich. Diese Verbindung erhält man einerseits durch Bromieren der Seitenkette von Phenylacetylen nach DUFRAISSE<sup>40)</sup> oder Styrol nach BOURGUEL<sup>41)</sup>, anschliessender partieller Bromwasserstoff-Abspaltung zu  $\alpha$ -Bromstyrol, welches nach ALDER und HAYDN<sup>42)</sup> zunächst in die Grignardverbindung übergeführt, mit Acetaldehyd kondensiert und schliesslich durch Wasserabspaltung ins Dien verwandelt wird. Andererseits benützen BACKER und STRATING<sup>43)</sup> Methyläthylphenylcarbinol als Ausgangsprodukt, welches mittels Aluminiumoxyd dehydratisiert und nach erfolgter Bromanlagerung und doppelter Bromwasserstoff-Abspaltung ins Dien übergeführt wird.

Trotz Verbesserungen von GRUMMIT und LEAVER<sup>44)</sup>,

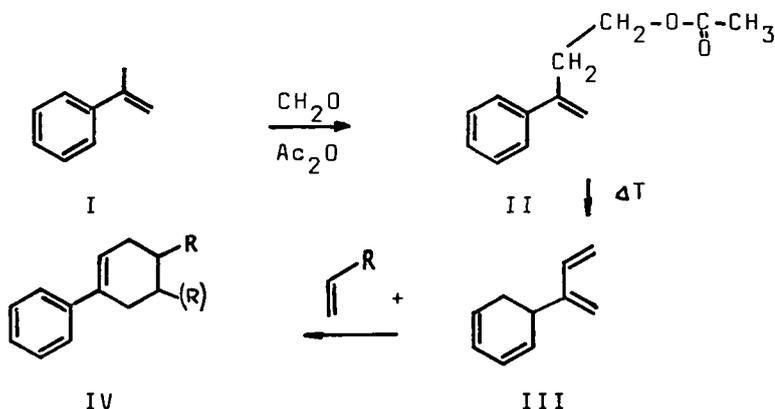
---

- 35) A.A. PETROW & A.P. SOPOW, Z.obsc.Chim. 17, 2228 (1947), zit.nach Chem.Abstr. 42, 4957 (1948)
- 36) C. BERGMANN & D. HERRMANN, J.appl.Chem. 3, 42 (1953)
- 37) A.C. COPE & E.C. HERRICK, Org.Synth. 30, 29 (1950)
- 38) D.T. MOWRY & J.M. BUTLER, Org.Synth. 30, 46 (1950)
- 39) K. ALDER, Liebigs Ann.Chem. 551, 46 (1942)
- 40) M.C. DUFRAISSE, C.r.Acad.Sci. 171, 961 (1920)
- 41) M. BOURGUEL, Ann.Chim. (10) 3, 228 (1925)
- 42) K. ALDER & J. HAYDN, Liebigs Ann.Chem. 570, 201 (1950)
- 43) H.J. BACKER & J. STRATING, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 53, 539 (1934)

sowie eigenen Modifikationen führten beide Methoden zu keinen befriedigenden Resultaten, sodass nach einem dritten Verfahren von PRICE, BENTON und SCHMIDLE<sup>45)</sup> vorgegangen wurde.

Aus Dimethylphenylcarbinol<sup>46-48)</sup> - erhalten durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Aceton - entsteht durch Wasserabspaltung<sup>49-53)</sup>  $\alpha$ -Methylstyrol (I). In unserer Arbeit wurde nach den Vorschlägen von MOWRY<sup>54)</sup> gearbeitet, der Aluminiumoxyd als Dehydratationskatalysator verwendet. Durch Erhöhung der Temperatur von 300 auf 400-430<sup>o</sup> konnte die Ausbeute von ca. 60 auf 93% gesteigert werden.

Bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Methylstyrol mit Formaldehyd und Eisessig<sup>43)</sup> erhält man 2-Phenyl-4-acetoxybuten-1 (II), aus welchem durch Pyrolyse bei 550<sup>45)</sup> - 750<sup>o 55)</sup> unter Essigsäureabspaltung 2-Phenylbutadien (III) gewonnen wird.



44) O. GRUMMIT, H. LEAVER, J.Amer.chem.Soc. 74, 1595 (1952)

45) C.C. PRICE, F.L. BENTON & C.J. SCHMIDLE, J.Amer.chem.Soc. 71, 2860 (1949)

46) A. KLAGES, Ber.deutsch.chem.Ges. 35, 2633 (1902)

47) M. TIEFFENAU, Ann.chim.(8) 10, 155 (1907)

48) H. GEMPELER, Dipl.Arbeit Org.Tech.Inst. ETH, Zürich (1956)

Durch mehrmaliges Durchleiten des nicht umgesetzten Ausgangsproduktes durch die Kolonne kann die Ausbeute, die pro Durchgang ca. 35-40% beträgt, erheblich gesteigert werden.

Bei sämtlichen Umsetzungen von 2-Phenylbutadien mit Dienophilen muss in geringer Menge Hydrochinon oder  $\beta$ -Phenylnaphtylamin als Polymerisationsinhibitor zugegeben werden.

4-Phenyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid wird nach den Vorschriften von ALDER und HAYDN<sup>42)</sup> durch Addition von Maleinsäureanhydrid an 2-Phenylbutadien in 90%-iger Ausbeute gewonnen; Smp. 105<sup>o</sup>.

Den Dimethylester, ein zähflüssiges Öl, erhält man durch Veresterung des Anhydrids mit Methanol in 80%-iger Ausbeute; Sdp. 168-170<sup>o</sup>/0,05mmHg,  $n_D^{20}$ : 1,5476.

In analoger Weise wird der Diäthylester mit einer Ausbeute von 90% dargestellt; Sdp. 164-167<sup>o</sup>/0,15mmHg,  $n_D^{20}$ : 1,5299.

Durch Erhitzen unter Rückfluss von 2-Phenylbutadien und Fumarodinitril in benzolischer Lösung erhält man in 80%-iger Ausbeute 4-Phenyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäuredinitril; Smp. 157<sup>o</sup>.

Die Addition von 2-Phenylbutadien an Acrylnitril erfolgt nach MEEK und MERROW<sup>55)</sup> in 32%-iger

- 
- 49) C.S. MARVEL & C.G. OVERBERGER, J.Amer.chem.Soc. 68, 736 (1946)
- 50) C.S. MARVEL & J.H. SAUNDERS, J.Amer.chem.Soc. 68, 1086 (1946)
- 51) W.H. PERKIN, J.chem.Soc. 87, 672 (1905)
- 52) C. HARRIES, Liebigs Ann.Chem. 390, 235 (1912)
- 53) H. STAUDINGER, Ber.deutsch.chem.Ges. 62, 449 (1929)
- 54) D.T. MOWRY, J.Amer.chem.Soc. 68, 1105 (1946)
- 55) J.S. MEEK & R.T. MERROW, J.Amer.chem.Soc. 73, 5563 (1951)

Ausbeute. In der vorliegenden Arbeit wurden Ausbeuten bis zu 50% erreicht. Das Additionsprodukt, 4-Phenyl-1,2,3,6-tetrahydrobenzoxonitril, welches in der Literatur als dickflüssiges Öl bezeichnet wird, kann aus Petroläther umkristallisiert werden; Smp. 36-36,5<sup>o</sup>, Sdp. 136-138<sup>o</sup>/0,06mmHg, 182-186<sup>o</sup>/11mmHg (Lit.<sup>55)</sup> 125-128<sup>o</sup>/9mmHg!). Der Brechungsindex der unterkühlten Schmelze beträgt  $n_D^{21}$ : 1,5768 (Lit.  $n_D^{20}$ : 1,5741).

Dieses Produkt, wie auch alle andern Tetrahydrobenzoesäurederivate, ist wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Verbindungen, von denen die erste die Nitrilgruppe (allg. Aethylensubstituent) in para- und die zweite den Substituenten in meta-Stellung zur Phenylgruppe trägt (IV), wobei die erste Konfiguration stark überwiegt.

Das Dienaddukt mit Acrylsäureäthylester, der 4-Phenyl-1,2,3,6-tetrahydrobenzoesäureäthylester, wird durch Kochen der Edukte unter Rückfluss in 75%-iger Ausbeute gewonnen; Sdp. 172-174<sup>o</sup>/11mmHg, Smp. ca. 11<sup>o</sup>.

Zu  $\alpha$ -Methylstyrol<sup>56-58)</sup> gelangt man durch Wasserabspaltung aus Aethylphenylcarbinol, welches seinerseits durch eine Grignardsynthese<sup>59-61)</sup> zugänglich ist.

Auf analoge Weise entsteht 2-Phenylbuten-2<sup>44)</sup> nach der Dehydratation von Methyläthylphenylcarbinol<sup>62)</sup> mittels Phosphorsäure.

---

56) W.M. DEHN & K.E. JACKSON, J.Amer.chem.Soc. 55, 4285 (1933)

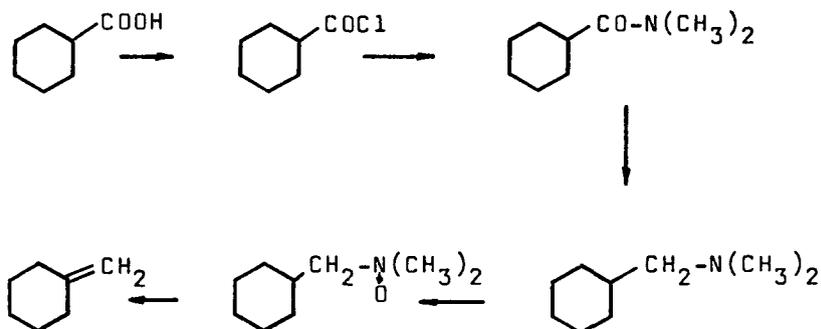
57) G.H. COLEMAN & H.F. JOHNSTONE, Org.Synth.Coll. Vol. I, 177 (1932)

58) G.S. HAMMOND, R.W. TODD, J.Amer.chem.Soc. 76, 4081 (1954)

59) A. BRUYLANTS, Bull.Soc.Chim.Belg. 59, 421 (1950)

Auf entsprechendem Weg erhält man durch Umsetzen von Phenylmagnesiumbromid mit Essigester nach erfolgter Zersetzung des Additionsproduktes bei der Destillation unter Normaldruck direkt Diphenyläthylen<sup>63)</sup>.

Bei der Darstellung von Methylencyclohexan werden vorzugsweise die Vorschriften von ALLEN und CONVERSE<sup>64)</sup> nachgearbeitet. Ausgehend von der Cyclohexancarbonsäure<sup>\*)</sup>, welche man ins Säurechlorid überführt und mit Dimethylamin zum Amin umsetzt, gelangt man durch Reduktion mittels Lithiumaluminiumhydrid zu N,N-Dimethylcyclohexylmethylamin.



Das Amin wird mit Perhydrol zum N-Oxyd oxydiert, aus dem durch Thermolyse Methylencyclohexan in

---

60) J. MEISENHEIMER, Liebigs Ann.Chem. 442, 186 (1925)

61) J. MEISENHEIMER, Liebigs Ann.Chem. 446, 80 (1926)

62) J.K.H. INGLIS, J.chem.Soc. 99, 540 (1911)

63) C.F.H. ALLEN & S. CONVERSE, Org.Synth. 6, 32 (1926)

\*) Produkt der FLUKA A.-G., Buchs SG

59-69%-iger Totalausbeute entsteht. Die praktisch erreichte Ausbeute betrug 55%; Sdp. 101-103<sup>o</sup>/720mmHg,  $n_D^{19,5}$ : 1,4505 (Lit. Sdp. 100-102<sup>o</sup>,  $n_D^{25}$ : 1,4474).

#### IV. POLYMERISATION UND COPOLYMERISATION VON VER- BINDUNGEN MIT WENIG AKTIVEN DOPPELBINDUNGEN

---

##### A. Polymerisation mit Radikalmechanismus

###### 1. Massen- und Lösungspolymerisation

Es wurde schon vielfach beobachtet und in der Literatur beschrieben, dass 1,2-disubstituierte Olefine bei Radikalpolymerisation eine äusserst geringe Tendenz aufweisen, sich an die eigenen Radikale, bzw. Monomere anzulagern, also nur spärlich oder überhaupt keine Homopolymerisate bilden<sup>65)</sup>. Dieses Verhalten wird allgemein eher auf sterische Hinderung als auf die Auswirkung einer gleichmässigen, unpolaren Elektronenverteilung an der Doppelbindung zurückgeführt.

Indessen lassen sich die meisten 1,2-disubstituierten Olefine mit teilweise beachtlichen Prozentsätzen copolymerisieren. Dies gilt allerdings nur für Aethylderivate, deren Substituenten in direkter Konjugation zur Doppelbindung stehen; d.h. zwischen resonanzbefähigter Gruppe und Doppelbindung darf sich keine Methylengruppe befinden. Auch die Methylgruppe allein als Substituent setzt die Polymerisationsfähigkeit des Aethylderivates stark herab. Ganz allgemein ist der Einfluss der 1-Methylgruppe auf 1,2-disubstituierte Aethylenverbindungen unwahrscheinlich gross<sup>66)</sup>; so lässt sich Crotonsäure -als Methylderivat der Acrylsäure- schon nicht mehr homopolymerisieren und zeigt auch nur unbedeutende Tendenz zur Copolyme-

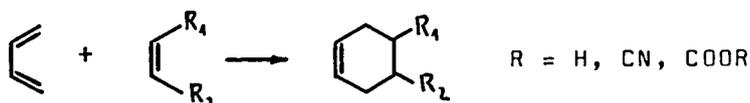
---

65) T. ALFREY JR. & S. GREENBERG, J. Polym. Sci. 3, 297 (1948)

66) H. STAUDINGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 1773 (1934)

risation. Ebenso gross ist der Unterschied im Verhalten von Styrol und  $\beta$ -Methylstyrol.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde vorerst versucht, Cyclohexenderivate (in unserem Fall Dienaddukte von Butadien und Aethylenderivaten) mit einigen bekannten Monomeren zu copolymerisieren. Es darf angenommen werden, dass der am Ring sich befindliche Substituent wegen zu grossem Abstand von der Doppelbindung auf die Elektronenverteilung derselben keinen Einfluss mehr hat. Ebenso ist sein Beitrag zur sterischen Hinderung unwesentlich. Unter diesen Voraussetzungen muss man erwarten, dass alle Cyclohexenderivate der nachstehenden Form bezüglich gleicher Comonomerer sich völlig gleichwertig verhalten (die verschiedenen Substituenten dienen somit wegen ihres Gehaltes an verschiedenen Elementen nurmehr zur Ermöglichung der Analyse des Polymeren, aus der die Anteile der Monomeren im Polymerisat berechnet werden können). Die r-Werte bei der Copolymerisation dieser Dienaddukte (einschliesslich Cyclohexen) mit einem bestimmten Monomeren werden demnach



alle gleich sein, was durch die folgenden Versuchsergebnisse auch bestätigt wird.

In den Versuchsreihen 1,2 und 3 (Tab. 1) wurde Styrol (M<sub>1</sub>) mit Tetrahydrophthalsäureäthylester (M<sub>2</sub>) oder Tetrahydrobenzonnitril (M<sub>2</sub>) copolymerisiert. In keiner Probe wurden bestimmbare Mengen vom zweiten Monomeren einpolymerisiert; wohl weisen die Polymeren stets einen gewissen Sauerstoffgehalt auf (bis 1,04%),

doch rührt dieser Anteil offensichtlich von nicht vollständig abgetrenntem Fällungsmittel (Methylalkohol), adsorbiertem Wasser oder eingebautem Sauerstoff (Katalysator, Luftsauerstoff) her. Die mittels der Benzol-Gefriertechnik (engl. frozen-benzene-technique) gereinigten Polymerisate sind ausserordentlich porös und daher auch auf Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich. Dennoch zeigen die Blindversuche mit 0,63 bzw. 0,47% Sauerstoff einen auffallend hohen Gehalt an diesem Element.- In der Versuchsreihe 3 enthält keine der vier Proben Stickstoff, die Polymerisate bestehen demnach nur aus Polystyrol, was die C-H - Analysen auch bestätigen.

Dass mit Styrol keine Copolymerisate gebildet werden, überrascht keineswegs, wenn man die folgenden reaktionskinetischen Betrachtungen berücksichtigt: Die Monomeren werden als Aethylenderivate angesehen, und man untersucht den Einfluss der Substituenten in bezug auf die Resonanzenergie. Der Energieinhalt eines Moleküls und des vom gleichen Monomeren gebildeten Radikals wird durch Resonanzenergie erniedrigt; die Resonanzstabilisierung ist beim Radikal jedoch erheblich grösser als beim Molekül<sup>67)</sup>. Für den Uebergangszustand dürfte die Resonanzenergie zwischen der des Radikals und der des Moleküls liegen. Darum ist die Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion umso kleiner, je grösser die Resonanzenergie. Beim Styrol bewirkt der Phenyl-Rest eine recht grosse Resonanzenergie; das bedeutet, dass das Monomere verhältnismässig leicht in den radikalischen Zustand übergeht, infolgedessen die Reaktionsfähigkeit von Styrol-Monomer mit irgend einem Radikal besonders gross ist.

---

67) T. ALFREY JR., J.J. BOHRER & H. MARK, Copolymerisation, 53 (1952)

Bei Cyclohexen-Derivaten (Dienaddukten) ist das aber gar nicht der Fall. Bei ihnen wird die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung durch keinerlei resonanzbefähigte, konjugierende Substituenten wie  $-\text{COCH}_3$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ , usw. erhöht.

Treten nun ein Cyclohexenderivat- und ein Styrol-Monomeres um die Anlagerung an ein Radikal in Konkurrenz, wird das Styrolmolekül stets viel schneller reagieren, was zur Folge hat, dass praktisch kein Dienaddukt in die Polymerkette eingebaut wird. (Zum Vergleich sei erwähnt, dass die Reaktionsfähigkeit des Styrol-Monomeren diejenige des Vinylacetats rund hundertmal übertrifft!).

Allgemein kann man feststellen, dass ein Monomeres umso leichter mit einem Radikal reagiert, je stabiler das bei dieser Anlagerung gebildete Radikal ist; und diese Stabilität beruht vorwiegend auf der Resonanzenergie.

Betrachtet man andererseits die Reaktionsfähigkeit verschiedener Radikale mit einem bestimmten Monomeren, so erkennt man, dass das stabilere Radikal durchwegs langsamer reagiert. Durch seine Resonanzstabilisierung erhält es eine relativ lange Lebensdauer, und zudem wird die Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion grösser.

Im allgemeinen bilden die reaktionsfähigsten Monomeren die reaktionsträgsten Radikale und umgekehrt.

Die Copolymerisationsversuche von Acrylnitril mit Tetrahydrophthalsäureäthylester (VR 4) und -methylester (VR 5) lassen gleichsam keine deutlich feststellbare Copolymerisation erkennen. Wohl kann man aus den Analysenresultaten  $r_1$ -Werte von der Grössenordnung 20 bis 100 berechnen, aber

die Blindwerte liegen mit 4,66 bzw. 4,26% Sauerstoff (VR 4, Probe 1 und VR 5, Probe 1) derart hoch, dass eine genaue Berechnung der Parameter illusorisch wird und deshalb nur über die Größenordnung der  $r_1$ -Werte etwas ausgesagt werden kann. (Da bis heute noch niemand eine Homopolymerisation von Cyclohexenderivaten feststellen konnte, die Geschwindigkeitskonstante  $k_{22}$  in unserem Fall folglich gleich Null ist, darf und muss der Parameter  $r_2$  als gleich Null angenommen werden). Die erhaltenen Polymerisate liessen sich aus Dimethylformamid nur sehr schlecht mit Methanol umfällen, ergaben Gelartige Niederschläge, die schwer filtrierbar waren; das Polymere war anscheinend ziemlich niedermolekular. Auch bei diesen Versuchsreihen beruht der Sauerstoffgehalt zum grössten Teil auf nicht völlig abgetrenntem Lösungs- und Fällungsmittel. Obwohl sich die Polymerisate beim tagelangen Trocknen im Trockenschrank bei 40 - 50° rotbraun verfärbten, ist wenig wahrscheinlich, dass durch Oxydation so viel Sauerstoff eingebaut wurde<sup>68)</sup>.

Bei den Copolymerisationsversuchen mit Acrylnitril (s.a. VR 14) konnte weiter festgestellt werden dass die Cyclohexenderivate nicht nur eine sehr geringe Copolymerisationstendenz aufweisen, sondern sogar offensichtlich auf die Polymerisation von Acrylnitril hemmend wirken. Während bei einem Monomerenmolverhältnis (Acrylnitril/Tetrahydrophthalsäuremethylester) von 3:1 (VR 5) bei 60° schon nach 3½ Std. ca. 15% Acrylnitril polymerisiert waren, erreicht der Umsatz bei einem Verhältnis von 1:1 erst nach 26 Std. 20%, und beim Verhältnis von 1:3 konnte auch nach 170 Std. kein Polymerisat ausgefällt werden. Es besteht allerdings

---

68) E.M. LA COMBE, J.Polym.Sci. 24, 125 (1957)

die Möglichkeit, dass sich - vielleicht infolge starker Kettenübertragung durch das Cyclohexenderivat - nur ziemlich niedermolekulare Produkte bildeten, die in Methanol löslich waren. Wie spätere Versuche ergaben, ist als Fällungsmittel ein Gemisch von Wasser und Methanol viel geeigneter.

Wie im Kapitel über die Theorie der Copolymerisation schon gesagt wurde, soll der Umsatz der Monomeren, damit eine vereinfachte Berechnung der  $r$ -Werte noch möglich ist, ca. 10% nicht übersteigen. Weil nun bei den vorliegenden Versuchen praktisch nur ein Monomeres umgesetzt wird, ist es sicher richtiger und sinngemässer, wenn man den Umsatz des anfallenden Polymeren auf die eingesetzte Menge des reagierenden Monomeren bezieht, die Polymerisation also schon nach einem Umsatz von 10% dieses Monomeren unterbricht; unter Berücksichtigung der durchwegs grösseren Molekulargewichte der Dienaddukte entspricht dies einem Umsatz von ungefähr 2-4% der Gesamtmenge.

In den Versuchsreihen 6,7 und 8 wurden Gemische von Methylmethacrylat und Tetrahydrobenzonnitril polymerisiert. Die gebildeten Polymerisate enthielten nur in geringem Masse Nitril, sodass die  $r_1$  - Werte auch hier zwischen 20 und 200 liegen. Diese Streuung der Parameter erscheint auf den ersten Blick sehr gross, ist aber durchaus verständlich, wenn man für die Stickstoffanalyse einen möglichen Fehler von  $\pm 0,2\%$  in Rechnung stellt. Eine Fehlerrechnung zeigte, dass gegenüber dem Analysenfehler die andern möglichen Fehler völlig vernachlässigbar sind; die Streuung der  $r$ -Werte beruht demnach praktisch nur auf derjenigen der Analyse.

Die Art des Katalysators (anstelle von Benzoylperoxyd wurde in VR 8 Azodiisobutyronitril verwendet)

hat wie erwartet keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Copolymerisats, ebenso die Verwendung eines Lösungsmittels, Benzol in VR 9. In dieser Versuchsreihe wurde, um höhere Stickstoffwerte in der Analyse zu erhalten, Tetrahydrophthalsäuredinitril eingesetzt; auch diese Verbindung zeigt annähernd unmessbare Copolymerisationstendenz, hingegen ist deutlich ein Ansteigen der Inhibierungswirkung festzustellen.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung im Cyclohexenring ausserordentlich klein ist.- Um unter Umständen dennoch Copolymere zu erhalten, müssen als Polymerisationspartner Monomere gewählt werden, welche einerseits aktive Radikale bilden, andererseits aber - und dies ist vor allem wichtig - wenig reaktive Monomere darstellen, mit welchen das Dienaddukt bei der Anlagerung an ein Radikal mit bestmöglichem Erfolg konkurrieren kann. Diese Bedingungen erfüllt von den herkömmlichen Monomeren am besten Vinylacetat.

In den Versuchsreihen 15, 16 und 18 wurden deshalb Monomeregemische von Vinylacetat und Tetrahydrobenzonitril zur Copolymerisation angesetzt. Die bei 60° durchgeführten und mit Benzoylperoxyd katalysierten Versuche scheiterten vorerst; es entstanden praktisch überhaupt keine Polymere, weil die inhibierende Wirkung des Nitrils derart stark in Erscheinung trat. Eine Blindprobe Vinylacetat ergab nach 1 Std. Polymerisationsdauer einen Umsatz von 3%, während die Monomeren-Gemische nach Tagen oder sogar Wochen erst Spuren von Polymeren gebildet hatten. Der Umsatz erreichte auch in VR 16 nur in einem Fall 0,5%, sonst lag er stets unterhalb 0,1%, sodass es ausser bei jener Probe nicht möglich war, Analysenergebnisse zu erhalten.

In VR 18 wurde die Menge des Katalysators verdoppelt und die Polymerisationsdauer wesentlich erhöht, damit umfällbare Mengen Polymerisat erhalten werden konnten. Gleichzeitig wurde der Stickstoff-Gehalt des Polymeren als Funktion der Zahl der Umfällungen untersucht und gefunden, dass der Analysenwert nach vier bis fünf Umfällungen (Chloroform/Hexan) konstant bleibt. Der anfänglich höhere N-Gehalt beruht auf im Polymerisat eingeschlossenem Monomeren. Der Inhibierungseffekt des Nitrils ist offensichtlich: nach  $2\frac{1}{2}$  Std. sind in der Blindprobe 4 86% Vinylacetat polymerisiert, während im Gemisch (Probe 2) nach fünf Tagen rund zehnmal weniger umgesetzt ist.

Den früher gemachten Ueberlegungen entsprechend werden mit Vinylacetat als Comonomerem wirklich die niedrigsten  $r_1$ -Werte erzielt: 10 - 20.

Mit Vinylidenchlorid (VR 19 und 20) wurden Polymerisate mit nur geringen Anteilen von Cyclohexenderivaten erhalten. Im Maximum wurden fünf Gewichtsprozent des Dienadduktes einpolymerisiert (VR 19, Probe 4); die berechneten  $r_1$ -Werte liegen zwischen 50 und 80 beim Tetrahydrophthalsäureäthylester und zwischen 100 und 350 beim Tetrahydrobenzotrill.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Cyclohexenderivate (Dienaddukte aus Butadien und verschiedenen Aethylenderivaten wie Acrylester, Acrylnitril, Maleinsäureester, Fumarodinitril u.ä.) bei der radikalisch ausgelösten Polymerisation in Masse oder Lösung nur eine geringe Tendenz zur Copolymerisation mit den üblichen Monomeren aufweisen. Die Parameter  $r_1$ , welche in der Grössenordnung 10 - 400 liegen, sind bei Vinylacetat als Comonomerem am kleinsten, mit Styrol am grössten (praktisch keine Copolymerisation).

Im weiteren wurde beobachtet, dass Dienaddukte

von der in unsern Versuchen verwendeten Form auf die Polymerisation der meisten Monomeren stark verzögernd oder nahezu inhibierend wirken.

Um die Doppelbindung im Cyclohexenring zu aktivieren und dadurch Copolymerisate mit womöglich grösseren Anteilen an Dienaddukten zu erhalten, wurde ein an der Doppelbindung sich befindliches Wasserstoffatom durch einen Phenylrest ersetzt; dies wurde erreicht, indem als Dienkomponente bei der Darstellung der Addukte 2-Phenylbutadien verwendet wurde.

In den Versuchsreihen 10 - 14 und 17 wurden derartige 4-Phenyl-substituierte Tetrahydrophthal- und -benzoesäurederivate mit Methylmethacrylat, Acrylnitril und Vinylacetat copolymerisiert. Der Gehalt an Dienaddukten in den erhaltenen Polymerisaten war indessen auch in diesen Fällen recht gering und betrug höchstens 4,2 Mol% (VR 11, Probe 1), sodass für diese Klasse von Monomeren die  $r_1$ -Werte ebenfalls in die Grössenordnung von 100 zu liegen kommen; der Wert  $r_2$  wird auch hier als Null angenommen.

Wohl wird durch den an der Doppelbindung liegenden Phenylrest die Resonanzenergie des Moleküls - ähnlich wie bei Styrol - stark erhöht und dadurch eine erhebliche Resonanzstabilisierung des Moleküls und vornehmlich seines Radikals erreicht, was wiederum eine bemerkenswerte Vergrösserung der Reaktivität der Doppelbindung im Cyclohexenring bewirkt. Aber dieser Effekt wird augenscheinlich durch den Effekt der sterischen Hinderung, der mit der Einführung der Phenylgruppe naturgemäss steigt und damit die Reaktionsfähigkeit des Monomeren verringert, aufgehoben.

Tab. 1: Copolymerisation mit Dienaddukten in Masse oder Lösung

VR Probe	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Mol-Verh. Mole	total Kat.	Dauer h	Polym. Temp.	Mol% Kat.	Umsatz pro M <sub>1</sub> %	Analysen	Gew.% M <sub>2</sub>	Mol% M <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> - Werte (**)	Bemerkungen
									C H O				
1	1	ST*)	--	0,15 Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4	60°	0,065	5	91,96 7,67 0,63	-	-	-	Blindwert:
2	2	TPAE	2:1				5,5	5,5	91,86 7,86 0,53				Styrol ber:
3	3		1:1				5,5	5,5	92,32 7,62 -				C 92,26
4	4		1:2				5,5	5,5	90,84 7,76 1,04				H 7,74
5	5		1:4				4,5	4,5	91,99 7,96 -				
2	1	ST	--	0,15 Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4	60°	0,06	4,7	91,85 7,64 0,47	-	-	-	Blindwert:
2	2	TPAE	2:1				4,4	4,4	0,34				
3	3		1:1				3,8	3,8	0,16				
4	4		1:2				3,7	3,7	0,22				
5	5		1:4				4,2	4,2	0,54				
3	1	ST	--	0,15 Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4	60°	0,065	5,1	91,98 7,94 -	-	-	-	Blindwert
2	2	TBN	2:1				5,7	5,7	92,16 7,65 0,0	0	0	>100	
3	3		1:1				5,7	5,7	0,0	0	0	"	
4	4		1:2				5,1	5,1	0,0	0	0	"	
5	5		1:4				5,1	5,1	92,49 7,67 0,0	0	0	"	
4	1	AN	--	0,15 Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1½	60°	0,1	1	C H N O 23,91 4,66	-	-	-	Blindwert:
2	2	TPAE	2:1		4½		20	20	24,99 3,50				Diskussion
3	3		1:1		7½		14	14	24,10 3,62				der Ergeb-
4	4		1:2		22		16	16	21,50 7,78				nisse s.a.
5	5		1:4		98		9	9	23,00 7,82				Tab. 3, S.37

\*) Zusammenstellung der Abkürzungen s.S. 87

\*\*) r<sub>2</sub> = 0

Tab. 1 (Fortsetzung)

VR	Probe M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Mol-Verh. Mole	total Kat.	Mol% Kat.	Polym. Dauer h	Temp.	Umsatz pro M <sub>1</sub> %	Analysen M <sub>2</sub>	Gew.% M <sub>2</sub>	Mol% M <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> -Werte	Bemerkungen						
									N	O	N	O	N	O					
5	1	AN	TPME	1:1	0,06	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1	20	60°	20	22,97	4,26	12,9	13,2	3,8	3,9	24	23,5	Polymerisate rot-braun verfärbt AN ber: N 26,40
	2			1:1	0,06			20		20	23,47	4,72	11,1	14,6	3,2	4,3	29	21	
	3			1:2,9	0,08		51	0		0									
	4			1:3	0,08		170	0		0									
	5			3:1	0,08		3,5	15		15	24,64	3,05	6,5	9,4	1,8	2,7	17	12	
6	1	MMA	TBN	1:1	0,03	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1	3	65°	20	0,58		4,4		4,1		22		N
	2			1:1				20		20	0,57		4,3		4,1		22		
	3			1:2				18		18	0,55		4,2		4,0		46		
	4			1:2				18		18	0,57		4,3		4,1		45		
7	1	MMA	TBN	4:1	0,03	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1	4	50°	13	Spuren								N
	2			4:1				14,5											
	3			1:4				17		17	0,81		6,2		5,8		61		
	4			1:3,8				15		15	0,55		4,2		4,0		89		
8	1	MMA	TBN	4,1:1	0,03	ADB <sub>N</sub>	0,1	4	50°	17	0,0								N
	2			4,1:1				18		18	0,0								
	3			1:4,1				18		18	0,27		2		2,1		200		
	4			1:4				16		16	0,4		2,9		3,1		130		



Tab. 1 (Fortsetzung)

VR Probe	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Mol- Vech.	total Mole	Kat.	Mol% Kat.	Polym. Dauer	Temp. pro %	Umsatz M <sub>1</sub>	Analysen	Gew.% M <sub>2</sub>	Mol% M <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> -Werte	Bemer- kungen
15	1	VAC	TBN	2:1	0,15	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1	24 h	60°	0,4	N	0		
	2			1:1			7 T			0,1				
	3			1:2			10 T			0,1				
	4			1:4			16 T			0				
	5	--	--	--			1 h			3	36,91			Blind- wert
16	1	VAC	TBN	2:1	0,075	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,15	27 h	60°	0,5	0,49	3,75	3,0	16
	2			1:1			16 T			0,1				VAC bei 0 37,1C
	3			1:2			21 T			0				
17	1	VAC	PTBN	2:1	0,075	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,2	27 h	60°	0,05				
	2			1:1			7 T			0				
18	1	VAC	TBN	2,1:1	0,15	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,2	47 h	60°	7,7	N	0,99		Umfäl- lungen
												0,39		2
												0,46		4
												0,41		5
												0,49	15	6
	2		1,9:1				118 h		8,7		3,75	3,05		7
												0,95		2
												0,60		4
												0,58		5
												0,46		6
	4	--	1:0				2 1/2 h		86		4,1	3,35	15	7

Tab. 1 (Fortsetzung)

VR Probe	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Mol-Verh. M <sub>2</sub>	Mol- total Kat.	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mol% Kat.	Polym. Dauer	Temp.	Umsatz pro M <sub>1</sub> %	Analysen	Gew. % M <sub>2</sub>	Mol% M <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> -Werte	Bemerkungen
N														
18	3	VAc	TBN	1:1	0,2	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,2	29 T	60°	3,5	1,96			Umfäl- lungen
														2
														3
														4
														5
N														
19	1	VdCl	TPAE	---	0,15	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1	1½ h	60°	7,6	0	Cl	0	Cl
	2			2:1				1½		1	73,16			Blind- wert
	3			1:1				2¾		1,6	71,44	2,3	1,0	49
	4			1:1,6				6		3	2,39	70,95	8,4	75
											70,15	5,0	2,15	VdCl ber: Cl: 73,14
N														
20	1	VdCl	--	--	0,15	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1	1 h	60°	1,6	0	Cl	N	Cl
	2		TBN	1:1				3½		1,6	72,62			Blind- wert
	3			1:2,3				7		Spur	72,92	0,3	0,3	330
	4			1:3,3				21		2,2	0,26	71,78	2,0	120
										8,4	0,27	72,47	2,0	160
											1,0	1,9	1,0	325

Im Übrigen wurde bei diesen Versuchsreihen wieder eine stark inhibierende Wirkung der Dienaddukte auf die Polymerisation der Comonomeren festgestellt, die bei Vinylacetat am eindrucklichsten in Erscheinung tritt.

## 2. Emulsionspolymerisation

Da in der Literatur<sup>2)</sup> die Copolymerisation von Tetrahydrophthalsäureäthylester mit Styrol, Acrylester, Vinylchlorid u.a. beschrieben ist, wurde vorerst versucht, die angegebenen Resultate zu reproduzieren. Weder mit Styrol (V 101 - 103), s.Tab. 2, noch mit Acrylsäuremethylester (V 106 und 107) konnten indessen Copolymere erhalten werden, während mit  $\alpha$ -Methylstyrol (V 104 und 105) überhaupt kein Polymeres gebildet wurde. Ebenso trat bei den Versuchen mit Acrylnitril (V 108 - 110) in wässriger Lösung in Gegenwart eines Emulgators keine eindeutig feststellbare Copolymerisation ein. Obwohl durch die Analyse relativ hohe Sauerstoff-Gehalte bestimmt wurden, beruhen diese weit eher auf inkludiertem und nicht abgetrenntem Lösungsmittel (Dimethylformamid) als auf eingebautem Ester. Berechnet man nämlich auf Grund der Analysenresultate von Sauerstoff und Stickstoff die Monomeranteile im "Copolymerisat", so liegt der auf Sauerstoff basierende Estergehalt ( $M_2$ ) z.B. in Versuch 108, Probe 1, mit 10,6 Gew.% rund viermal höher als der auf dem Stickstoff beruhende mit 2,6 Gew.%, eine Diskrepanz, die nicht zu übersehen ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den andern Proben, die sich im Übrigen nur in der Art ihrer Aufarbeitung (Umfällung) unterscheiden. Die "besten" Resultate wurden bei den Proben 5 - 8 in V 110 erzielt, bei denen das Fällungsmittel stets

Wasser enthielt und in sehr grossem Ueberschuss verwendet wurde und zudem die Lösung unter heftigem Rühren mittels einer Turbine (2000 U/min) eingetropft wurde. Trotzdem liegt der Sauerstoff-Gehalt unverhältnismässig hoch.

Das kann nur bedeuten, dass vorzugsweise nicht der Ester einpolymerisiert wurde, sondern dass das Polymere Moleküle enthält, die einen wesentlich höheren Sauerstoff-Gehalt aufweisen. Aber auch unter diesen Voraussetzungen lässt sich der grosse Stickstoff-Gehalt des Produktes nicht erklären. Nimmt man an, dass ein Molekül mit 50% Sauerstoff (z.B. Methanol als Fällungsmittel) im Polymerisat eingebaut oder eingeschlossen wurde, und berechnet man auf Grund des Sauerstoff-Analysenwertes den entsprechenden Stickstoff-Gehalt des Produktes, so erhält man noch immer Stickstoff-Werte, die weit unter den tatsächlich gefundenen liegen. Nur wenn man in Betracht zieht, dass molekularer Sauerstoff eingebaut, resp. das Monomere im Verlaufe der Aufarbeitung und Trocknung oxydiert wurde, erreichen die berechneten Stickstoffwerte knapp die praktisch bestimmten. Eine derartige Oxydation ist jedoch wenig wahrscheinlich.

Die einzige Erklärung der anfänglich verwirrenden Analysenresultate besteht darin, dass das Produkt nahezu reines Polyacrylnitril darstellt, welches vom Umfällen her noch Lösungsmittel (Dimethylformamid) inkludiert enthält. Die Erscheinung der Inklusion, welche zuerst von H. STAUDINGER<sup>16,17)</sup> am Beispiel der Cellulose beschrieben wurde, tritt praktisch bei allen Polymeren auf und bedingt vielfach stark verfälschte Werte bei physikochemischen Untersuchungen. So wird Dimethylformamid, wie unsere Versuche gleichfalls ergeben haben, bis zu 10% inkludiert<sup>15)</sup>. Ueber das Entfernen eingeschlossener

Bestandteile, welches teilweise erheblichen Aufwand erfordert, berichtet FUCHS<sup>15)</sup> zusammenhängend im Anhang zu seinem Vortrag am Kolloquium über makromolekulare Chemie in Freiburg (1952).

Aus dem Analysenwert für Sauerstoff lässt sich der theoretische Gehalt an eingeschlossenem Dimethylformamid berechnen. Berücksichtigt man nun den Stickstoffgehalt des Lösungsmittels und addiert ihn zum Stickstoffanteil, welcher vom Acrylnitril herrührt, so ergeben sich Stickstoffwerte, die mit wenigen Ausnahmen immer noch unter den tatsächlich bestimmten liegen. Die Differenzen sind jedoch ziemlich gering, wenn auch nicht durchwegs innerhalb der Fehlergrenzen für Stickstoff-Analysen. Für eine Anzahl Acrylnitril-Copolymerisate zeigt Tab. 3 eine Zusammenstellung der Stickstoffwerte, die erhalten werden, wenn man wie oben beschrieben aus dem Sauerstoffgehalt des Polymerproduktes unter der Annahme, dass darin Tetrahydrophthalsäureäthylester, Methanol, Sauerstoff oder Dimethylformamid enthalten sei, den theoretisch entsprechenden Stickstoffgehalt zurückrechnet.

Tab. 3: Stickstoffgehalt in Abhängigkeit möglicher Einschlüsse im Polymeren

VNr.	Pr.	Analysen		TPAE	MeOH	O	DMF
		O	N				
108	1	3,03	25,76	23,58	24,81	25,48	25,40
108	2	3,73	25,77	22,91	24,70	25,39	25,19
109	1	3,33	26,22	23,40	24,63	25,51	25,32
109	2	5,66	25,23	21,10	23,43	24,92	24,56
110	2	3,56	25,01	23,18	24,59	25,48	25,25
		Acrylnitril ber: 26,40					

Aus Tabelle 3 geht deutlich hervor, dass kein Ester einpolymerisiert wurde. Würde z.B. der Sauerstoffgehalt von 3,73% (V 108, Probe 2) auf eingebautem Ester beruhen, dürfte das Polymerisat höchstens 22,91% Stickstoff aufweisen und nicht 25,77%! Am wahrscheinlichsten erscheint das Auftreten einer Inklusion von Dimethylformamid. Allerdings kann der Sauerstoffanteil in Versuch 110, Probe 1, sicher nicht von Lösungsmittel herrühren, denn diese Probe wurde gar nie umgefällt, sondern nur mehrmals mit Methanol und Wasser gewaschen; vielmehr basiert der Sauerstoff auf Verunreinigungen durch Emulgator, Koagulationsmittel, Methanol, usw. Dafür liegt aber auch der Stickstoffgehalt dieser Probe rund 1% tiefer als bei den andern.

Die Tatsache, dass durch die gemachten Annahmen die wirklich gefundenen Stickstoffwerte nicht erreicht werden, lässt darauf schliessen, dass entweder die Analysenwerte für Stickstoff oder diejenigen für Sauerstoff falsch, d.h. zu hoch sind, ähnlich den Beobachtungen, die schon früher bei der Analyse von Hochpolymeren gemacht wurden<sup>18-20</sup>).

Der Sauerstoffgehalt im Polymeren des Versuchs 111 (Vinylidenchlorid + Tetrahydrophthalsäureäthylester) entspricht einem theoretischen Esteranteil von 2,75 Gew.%. Berücksichtigt man jedoch den Blindversuch 113, der den genau gleichen Sauerstoffgehalt aufweist, oder die 1,13% Sauerstoff im Versuch 112 (Vinylidenchlorid + Tetrahydrobenzoxonitril), so kommt man auch hier zum Schluss, dass der gefundene Sauerstoff von eventuellen Verunreinigungen oder eingeschlossenen Molekeln herrühren muss; dies umso mehr als das Polymerisat unlöslich ist und deshalb nur schlecht gereinigt werden kann. Mit diesen Ueberlegungen lässt sich auch der Stickstoffgehalt in Versuch 112 erklären.

In den Polymerisationsversuchen 114, 115 und 117 (beim Versuch 116 war anscheinend das gewählte Katalysatoren-System unwirksam, sodass kein Polymeres gebildet wurde) ist eine Copolymerisation von Vinylchlorid mit Tetrahydrobenzoxonitril eher wahrscheinlich. Während das Polymere des Versuchs 115 nur 49,84% Chlor und dafür 4,24% Sauerstoff enthält, lauten die entsprechenden Zahlen für den Blindversuch 118, Probe 3, 54,27% und 1,20% (reines Polyvinylchlorid: 56,73% Cl). Das würde bedeuten, dass das Polymere von Versuch 115 ca. 13% Ester enthält. Es ist aber anzunehmen, dass der Sauerstoff analog den vorherigen Versuchen von eingeschlossenem Monomeren und Lösungsmittel (Cyclohexanon) herrührt. Der Stickstoffgehalt in V 117, der durch keine Fremdmoleküle verfälscht wird, ist für die Berechnung der Monomeranteile im Polymerisat viel geeigneter. Es resultieren ca. 1,5% einpolymerisiertes Nitril, was einen  $r_1$ -Wert von 22 ergibt, also die gleiche Größenordnung wie bei den Versuchen in Masse.

Im Übrigen wurden in unseren Versuchen größenordnungsmässig die gleichen Chlor-Analysenresultate erhalten wie sie schon früher gefunden und patentiert wurden<sup>2)</sup>. Unsere Versuche und die gemachten Folgerungen gestatten es indessen nicht, dass auf Grund der Chloranalysen Copolymerisation in diesem Ausmass vorausgesetzt wird und entsprechende Monomeranteile berechnet werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Dienaddukte in der Form von Cyclohexenderivaten in Emulsion nur eine sehr geringe Neigung zur Copolymerisation mit den üblichen Monomeren aufweisen. Mit Rücksicht auf den meistens sehr hohen Umsatz und die Streuung der Analysenresultate wurde mit einer

Ausnahme (V 117) auf die Berechnung der  $r_1$ -Werte verzichtet.

Auch in Emulsion wirken die verwendeten Addukte auf die Polymerisation der Comonomeren stark verzögernd. Während z.B. Vinylchlorid allein innert  $\frac{3}{4}$  Std. bei 50° quantitativ polymerisierte (V 118), ergaben unter gleichen Bedingungen Zusätze von ca. 60% Tetrahydrobenzonnitril (V 117) oder Tetrahydrophthalsäureester (V 114) nach 22, bzw. 11 Std. erst Umsätze von 25%.

Die erhaltenen Resultate waren vorauszusehen, denn es besteht kein Grund zur Annahme, dass bei der Copolymerisation in Emulsion andere relative Reaktivitäten als bei Substanz- oder Lösungspolymerisation auftreten sollten. Wie ausgedehnte Untersuchungen gezeigt haben<sup>69)</sup>, ergibt sich die Zusammensetzung der Copolymerisate aus dem Verhältnis der Monomeren in den Monomer-Tröpfchen (dieses gleiche Verhältnis herrscht ebenfalls bei den von Latex-Partikelchen aufgenommenen Monomeren). Sind beide Monomere in Wasser sehr schlecht löslich, ist ihr Mengenverhältnis in der Öl-Phase der Emulsion gleich dem der Ausgangsmischung, und die Copolymerisationskurven für Masse- und Emulsionspolymerisation kommen innerhalb der Versuchsfehler zur Deckung. In Uebereinstimmung mit andern Autoren<sup>70,71)</sup> wurde in unserer Arbeit kein Unterschied in den Monomeraktivitäten festgestellt bei Verwendung öl- oder wasserlöslicher Katalysatoren wie auch bei Anwendung verschiedener (nichtionogener, anion- und kationaktiver) Katalysatoren.

---

69) R.G. FORDYCE, J.Amer.chem.Soc. 69, 103 (1947)

70) R.G. FORDYCE, J.Amer.chem.Soc. 69, 581 (1947)

71) R.G. FORDYCE & G.E. HAM, J.Polym.Sci. 3, 891 (1948)

Tab. 2: Copolymerisation von Dienaddukten in Emulsion

VNr.	Probe	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Gew. M <sub>1</sub> (g)	Gew. M <sub>2</sub> (g)	Mol- Verh.	Kat.+ Zusätze	Konz. %*)	Emul- gator	Konz. %*)	H <sub>2</sub> O ml
101	1	ST **)	TPAE	104	26	8,7:1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,25 0,25	Hydri- sul CEN 45	2	390
102	1	ST	TPME	83	39	4:1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,25 0,25	Neka- nil 0 Lösung	3	400
103	1	ST	TBN	104	26,7	4:1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,25 0,25	Hydri- sul CEN 45	1,5	400
104	1	α-MST	TPAE	118	45	5:1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,22 0,22	Nekani- l 0- Lös.	2	450
105	1	α-MST	TBN	88,5	27	3:1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1,6 1,6	Cycla- non WN dop.k.	2	320
106	1	MA	TBN	100	30	4,2:1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,25 0,25	Ampho- seife 18	2,5	390
107	1	MA	TBN	100	40	3,1:1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,25 0,12	Neka- nil 0 Ampho 18	2 1,5	400
108	1 2 ***)	AN	TPAE	100	30	14:1	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25 0,1	Hosta- pon A	1,3	300
109	1 2	AN	TPAE	100	30	14:1	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25 0,1	Ampho- seife 18	1,3	450
110	1 2 3 4 5 6 7 8	AN	TPAE	55	30	7,8:1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> NaHCO <sub>3</sub>	0,5 0,1 0,25 0,25	Na-Mer- solat H	1	300

\*) Konzentration auf Wasser bezogen



Tab. 2 (Fortsetzung)

VNr. Probe	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Gew. M <sub>1</sub> (g)	Gew. M <sub>2</sub>	Mol-Verh.	Kat. + Zusätze	Konz. %	Emulgator	Konz. %	H <sub>2</sub> O ml
111	1	VdCl TPAE	80	50	5,8:1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> NaHCO <sub>3</sub>	0,5 0,25 0,25	Merso- lat H	1,0	500
112	1	VdCl TBN	70	50	1,4:1	wie V 111		Merso- lat H	0,6	330
	2									
113	1	VdCl --	70	--	--	wie V 111		Merso- lat H	1	300
114	1	VC TPAE	85	56	5,5:1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> NaHCO <sub>3</sub>	0,6 0,1 0,25 0,25	Merso- lat H	1	300
	2									
	3									
115	1	VC TPAE	65	70	3,3:1	wie V 114		Merso- lat H	1	300
116	1	VC TBN	115	62	3,2:1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,12 0,2	Ampho 18	1,4	500
117	1	VC TBN	80	45	3:1	wie V 111		Merso- lat H	1,3	500
	2							Ampho 18	0,8	
118	1	VC --	74	--	--	wie V 114		Merso- lat H	1	300
	2									
	3									

\*\* ) Abkürzungen Seite 87

\*\*\* ) Die Proben unterscheiden sich nur in der Art der Aufarbeitung

PH	Temp.	Pol. Zeit h	Koag. Mit. h	Umsatz pro M <sub>1</sub> %	Analysen		Gew.% M <sub>2</sub>		Mol% M <sub>2</sub>		Bemerkungen
3,5	31°	21	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	50	Cl 69,90	O 0,78	Cl 4,5	O 2,7	Cl 2,0	O 1,2	
3,5	30,5°	22	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	40	Cl 70,57	N 0,72	Cl 3,7	N 5,5	Cl 3,4	N 5,0	
					O! 69,11	1,13	5,7		5,4		
3,5	30°	4	NaCl	98	Cl 71,52	O 0,76					Vinylidenchlorid ber: Cl 73,15
3,5	50°	22	NaCl	25	Cl 51,07	O 3,50	Cl 10	O 12	Cl 3,0	O 3,8	nicht umgefällt 5x gewaschen
					52,83	2,46	7,1	8,7	2,1	2,6	Cyclohexanon/ Hexan, 4x
					50,62	2,56	11	9,0	3,4	2,8	
3,5	47°	41	NaCl MeOH	20	Cl 49,84	O 4,24	Cl 12,3	O 15	Cl 3,8	O 4,7	Vinylchlorid ber: Cl 56,73
3,5	50°	48	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0							
9	50,5°	11	NaCl	25	Cl 51,52	N 0,32	Cl 9,3	N 2,5	Cl 6,0	N 1,5	nur gewaschen
					48,93	0,25	12,6	1,9	8,4	1,1	Cyclohexanon/ Hexan
3,5	50°	3	NaCl	97	Cl 49,65	O! 2,42					1x umgefällt
					54,65	1,66					2x "
					54,27	1,20					nicht umgefällt

In unserer Arbeit wurde das Verhalten von Dienaddukten als Copolymerisationspartner in ternären oder multären Gemischen nicht geprüft. Gerade die Copolymerisation der Addukte in Anwesenheit von Maleinsäureanhydrid, welches bekanntlich als Copolymerisationspartner sehr interessante Eigenschaften aufweist, und einem weiteren Monomeren wäre sicher eine Untersuchung wert.

### 3. Copolymerisations - Diagramme

Bei der Copolymerisation nach dem Radikalmechanismus von Cyclohexenderivaten mit den üblichen Monomeren, wobei jene praktisch keine Neigung zur Reinpolymerisation zeigen ( $k_{22}$  ist sehr klein), ist der Parameter  $r_2$  experimentell von Null nicht mehr unterscheidbar. In diesem Fall vereinfacht sich Gleichung (1) zu:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (2)$$

Im besten Fall können also Copolymerisate mit höchstens 50% Gehalt an Monomerem  $M_2$  erhalten werden.

In Fig. 1 ist die aus Gleichung (2) folgende Abhängigkeit der momentanen Zusammensetzung des entstehenden Copolymerisats von der des augenblicklichen Monomeregemisches aufgezeichnet, und zwar für die  $r_1$ -Werte 100, resp. 20, wie sie bei der Copolymerisation von Cyclohexenderivaten mit Vinylidenchlorid, bzw. Vinylacetat in Betracht kommen.

Bei Annäherung an den Grenzfall  $M_1 = 0$  verliert Gleichung (2) ihre Gültigkeit (der Polymeri-

sationsgrad ist dann nurmehr sehr klein). Daher ist es sinnlos, die Copolymerisationskurve mit der Ordinate

$$\frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,5 \quad \text{im Punkte} \quad \frac{M_2}{M_1 + M_2} = 1 \quad \text{einmünden}$$

zu lassen.

Zum Vergleich sei die Kurve für die Copolymerisation von Vinylacetat mit Crotonsäure<sup>72)</sup> ( $r_1 = 0,3$ ;  $r_2 = 0$ ) und diejenige für Vinylacetat mit Vinylchlorid<sup>73)</sup> ( $r_1 = 0,23$ ;  $r_2 = 1,68$ ) aufgeführt.

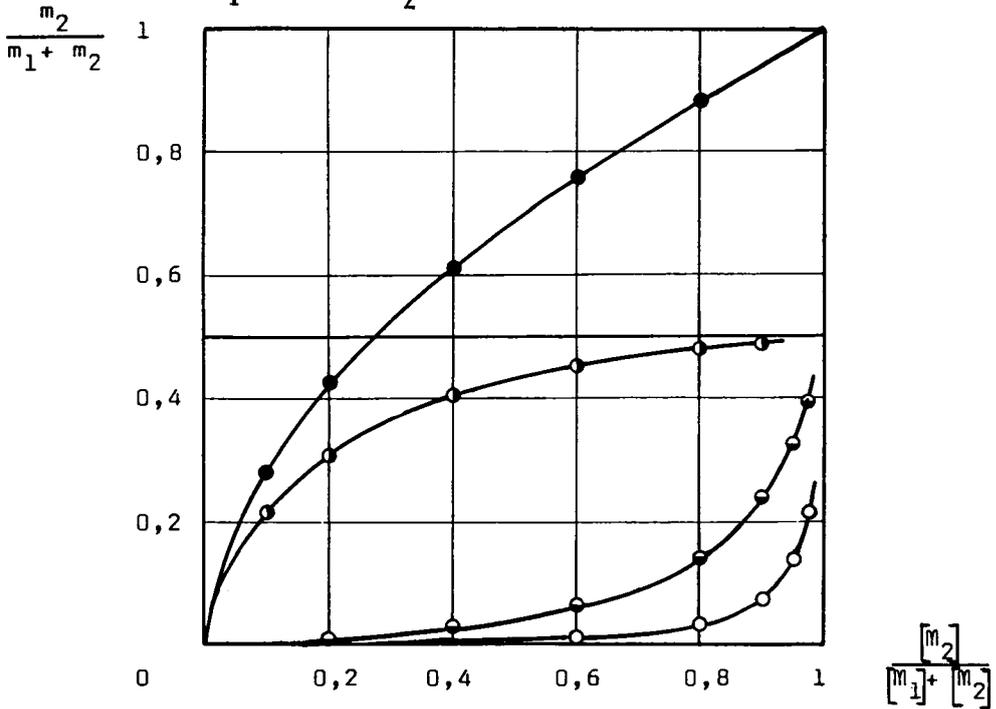


Fig. 1: Zusammensetzung von Copolymerisaten

- |                                 |                |              |
|---------------------------------|----------------|--------------|
| ● Vinylacetat/Vinylchlorid      | $r_1 = 0,23$   | $r_2 = 1,68$ |
| ○ Vinylacetat/Crotonsäure       | $r_1 = 0,3$    | $r_2 = 0,0$  |
| ● Vinylacetat/Cyclohexenderivat | $r_1 \sim 20$  | $r_2 = 0,0$  |
| ○ Vinylidenchlorid/Cyclohexend. | $r_1 \sim 100$ | $r_2 = 0,0$  |

72) E.C.Chapin, G.E.HAM & C.L. MILLS, J.Polym.Sci. 4, 597 (1949)

73) R. HART & G. SMETS, J.Polym.Sci. 5, 55 (1950)

#### 4. Q - e Schema

Die Werte  $Q$  und  $e$  lassen sich nur berechnen, wenn die Parameter  $r_1$  und  $r_2$  nicht Null sind. Um über den ungefähren Ort der Cyclohexenderivate im Q-e Diagramm trotzdem etwas aussagen zu können, wurde angenommen, dass  $r_2$  nicht Null, sondern nur sehr klein sei. Als Basis für die Berechnung wurde als Comonomeres Vinylacetat herbeigezogen ( $e_1 = -0,5$ ,  $Q_1 = 0,02$ )<sup>28</sup>).

Auf Grund des angenommenen  $r_2$ -Wertes von 0,001 und des in unserer Arbeit experimentell bestimmten  $r_1$ -Wertes von 20 lassen sich für Cyclohexenderivate folgende Grössen berechnen:  $e_2 = -2,5$ ;  $Q_2 = 0,003$ . Dass  $Q_2$ , welches gemäss Definition ein Mass für die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung darstellt, sehr klein ist, entspricht unseren Erwartungen. Hingegen ist der Wert für  $e_2$ , der die Negativität der Doppelbindung charakterisieren soll, derart hoch, dass man ihn kaum mehr als sinnvoll bezeichnen kann. Der induktive Effekt der Methylengruppen des Cyclohexenrings auf die Doppelbindung ist sicher nicht so gross, dass sie eine dermassen hohe Elektronenkonzentration bewirkt.- Wie schon früher hervorgehoben, sind die Voraussetzungen, die PRICE<sup>26,28</sup>) seinerzeit bei der Entwicklung des Q-e - Diagramms gemacht hat, für unsern Fall allzu stark schematisiert, sodass die resultierenden vereinfachten Gleichungen hier Sinn und Gültigkeit verlieren.

## B. Polymerisation mit Ionenmechanismus

Weil Cyclohexenderivate nach dem Radikal-Mechanismus praktisch keine Tendenz zur Homo- oder Copolymerisation zeigen, ist es naheliegend, ihre Polymerisationsfähigkeit nach ionischem Mechanismus zu untersuchen. Dies umso mehr als bekannt ist, dass 1,2-disubstituierte Äthylene oftmals unter "säurekatalysiertem" Mechanismus polymerisieren, während die gleichen Verbindungen wegen sterischen Effekten radikalisch nicht zur Polymerisation gebracht werden können. Diese Tatsache lässt darauf schliessen, dass z.B. ein stark substituiertes Carbenium-Ion der Addition an eine 1,2-disubstituierte Doppelbindung keine ausgesprochen grosse sterische Hinderung entgegensetzt. Bei der Copolymerisation mit einem Monomeren vom Vinyltypus können sogar Polymere erhalten werden, die mehr als 50% an 1,2-disubstituierten Monomeren enthalten; das bedeutet, dass diese Monomeren bei der Anlagerung an ein ionisches Kettenende ohne weiteres mit einem weniger substituierten Monomeren in Konkurrenz treten können.

Copolymerisiert man beispielsweise radikalisch o-Chlorstyrol ( $M_1$ ) mit Anethol (p-Methoxy- $\beta$ -methylstyrol,  $M_2$ ), so gilt für die Parameter  $r_1 = 22 \pm 8$  und  $r_2 = \sim 0$ ; für die gleichen Monomeren mit Zinntetrachlorid in Tetrachlorkohlenstoff copolymerisiert gilt hingegen  $r_1 = 0,03 \pm 0,005$  und  $r_2 = 18 \pm 3$  !<sup>21)</sup>

Die Zusammensetzung von Copolymerisaten, die mittels ionischer Katalysatoren hergestellt werden, ist demnach sehr verschieden von der Zusammensetzung der Produkte, die aus den gleichen Monomeregemischen mit radikalbildenden Katalysatoren erhalten werden. Während bei der kationischen Polymerisation vornehm-

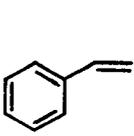
lich "Friedel-Crafts" - Katalysatoren verwendet werden (von denen sich Bortrifluorid in den meisten Fällen als am wirksamsten erwiesen hat), nimmt man Elektronendonatoren wie Triphenylphosphin, Natriumamid und Natriumnaphtyl zur anionischen Copolymerisation, die wiederum zu neuen  $r$ -Werten führt<sup>23)</sup>.

Im Gegensatz zur radikalischen Copolymerisation ist der Unterschied der relativen Reaktionsfähigkeiten bei ionischem Mechanismus so gross, dass das Copolymerisat meistens fast zu 100% aus dem einen Monomeren besteht; die wenigsten in der Literatur beschriebenen Copolymerisate enthalten beide Monomere in vergleichbaren Mengen. Als weiterer Unterschied sei noch die bei ionischer Polymerisation ziemlich starke Temperaturabhängigkeit erwähnt.

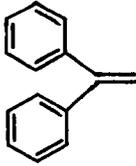
Im Rahmen dieser Arbeit, die sich mit der Polymerisationsfähigkeit von isolierten und wenig aktiven Doppelbindungen befasst, ist die Frage nach dem Einfluss von Substituenten an der Doppelbindung von entscheidender Bedeutung. Ob später aus den Resultaten der Polymerisation und Copolymerisation nach ionischem Mechanismus auf die Reaktivitäten bei Radikal-Mechanismus geschlossen werden kann, ist vorläufig noch ungewiss. Während nämlich der Einfluss der Substituenten bei radikalischer Copolymerisation hauptsächlich auf sterischen und weniger auf polaren Effekten beruht, ist es bei der ionischen Polymerisation nach den bisherigen Erfahrungen gerade umgekehrt.

Von der grossen Anzahl der in Betracht kommenden Monomeren ist im Zusammenhang mit dieser Arbeit vorderhand die Untersuchung der relativen Reaktions- und Polymerisationsfähigkeiten folgender Verbindungen aus der aromatischen, resp. aliphatischen Kohlenwasserstoff-Reihe von Interesse:

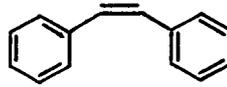
a) Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe



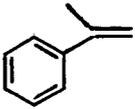
Styrol



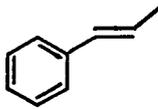
as-Diphenyl-  
äthylen



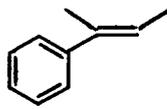
Stilben



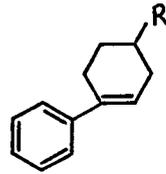
$\alpha$ -Methyl-  
styrol



$\beta$ -Methyl-  
styrol

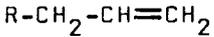


2-Phenyl-  
buten-2

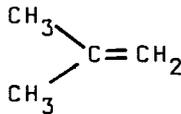


1-Phenylcyclo-  
hexen-1 - Derivat  
(Dienaddukt)

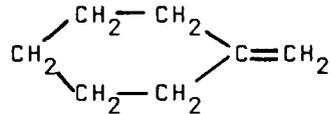
b) Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe



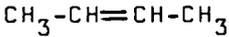
Alken-1



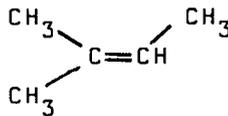
Isobuten



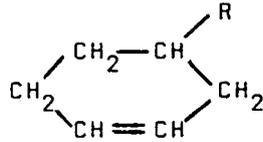
Methylencyclohexan



Buten-2



Isopenten-2



Cyclohexen-Derivat  
(Dienaddukt)

Von den hier aufgeführten Verbindungen sollen vorerst Styrol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylstyrol, 2-Phenylbuten-2, Diphenyläthylen sowie Methylencyclohexan auf ihre ionische Polymerisationsfähigkeit untersucht werden.

## 1. Anionische Polymerisation

Aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Naphtalin, reagieren in geeigneten Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran mit Alkalimetallen unter Bildung eines tiefgrünen Komplexes, in welchem der Kohlenwasserstoff als Anion und das Metall als Kation im Verhältnis von 1:1 vorliegen. Solche Komplexe können bei Olefinen Polymerisation mit Carbanion-Mechanismus einleiten, wobei das aromatische Anion als Elektronendonator wirkt<sup>74-77</sup>).

Das Charakteristikum dieses Katalysators liegt darin, dass die von ihm initiierten Polymerketten aktiv bleiben, auch wenn alles Monomere verbraucht ist. Durch Zugabe von weiterem Monomeren kann die Polymerisation beliebig fortgesetzt werden. Die aktiven Polymerketten dieser "living polymers" sind je nach Monomer blaugrün (Diphenyläthylen), lila (Methylencyclohexan) bis braunrot (Styrolerivate) gefärbt; unter Luftabschluss bleibt die Farbe - und damit auch die Aktivität des Ions - unbegrenzt bestehen.

Der Kettenabbruch erfolgt entweder durch Kettenübertragung oder durch Abtöten des Kettenendes mit Sauerstoff (Luft), Alkohol, Wasser, usw., worauf die Farbe augenblicklich verschwindet. Schon beim Stehenlassen der Proben an Luft entfärben sich der Katalysator oder die aktiven Polymeren innert weniger Sekunden. An dieser Stelle kann nicht genug auf die aussergewöhnliche Empfindlichkeit des Katalysators auf Verunreinigungen im Monomeren hingewiesen

---

74) M. SZWARC, Nature 178, 1168 (1956)

75) M. SZWARC, J.Amer.chem.Soc. 78, 2656 (1956)

76) H. BRODY, M. LADACKI, R. MILKOVITCH & M. SZWARC, J. Polym.Sci. 25, 221 (1957)

werden, schon die geringsten Unreinheiten des Lösungsmittels oder Monomeren verursachen einen übermässigen Verbrauch an Katalysatorlösung.

Aus den wenigen bis jetzt verfügbaren Copolymerisationsdaten mit anionischem Mechanismus ( durch verschiedene Katalysatoren ausgelöst) kann deutlich ersehen werden, dass Olefine mit elektrophilen Substituenten die grösste Reaktionsfähigkeit gegenüber Carbanionen zeigen, während z.B. Styrol und Butadien wesentlich kleinere Aktivitäten aufweisen<sup>78)</sup>.

In den Versuchen 201 - 215, Tab. 4, wurden mit Natrium/Naphtalin-Katalysator bei -10, -40 und -80° verschiedene Styrolerivate und Methylencyclohexan zur Polymerisation und Copolymerisation angesetzt. (Die Versuche werden mit Rücksicht auf die niedrige "ceiling-temperature"<sup>79)</sup> vorzugsweise bei tieferen Temperaturen durchgeführt). Ausser Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol konnten keine weiteren Kohlenwasserstoffe als Polymere ausgefällt werden, obwohl alle der eingesetzten Monomeren die charakteristische Färbung ihres Anions zeigten. Welchen Anteil an diesem Verhalten die sterische Hinderung durch die Methyl- und Phenylgruppen oder die induktiven Effekte der Substituenten aufweisen, muss durch ausgedehnte Versuchsreihen abgeklärt werden. Um den Effekt der sterischen Hinderung wenigstens teilweise abklären zu können, wurden Polymerisationsversuche mit  $\beta$ -Nitrostyrol (1-Phenyl-2-nitroäthyl) durchgeführt. Obgleich die Nitrogruppe ziemlich grösser ist als die Methylgruppe in  $\beta$ -Methylstyrol, polymerisierte die Nitroverbindung fast augenblicklich zu einem festen, un-

---

77) D.J. WORSFOLD & S. BYWATER, J.Polym.Sci. 26, 299 (1957)

78) C.F. FOSTER, J.Amer.chem.Soc. 72, 1370 (1950)

79) H.W. McCORMICK, J.Polym.Sci. 25, 488 (1957)

löslichen Produkt. Das bedeutet, dass der sterischen Hinderung weniger Bedeutung als dem polaren Effekt zukommt; während die Methylgruppe durch ihren induktiven Effekt die Elektronendichte (Negativität) der Doppelbindung erhöht, ist der Einfluss der Nitrogruppe gerade entgegengesetzt, sodass die "positive" Doppelbindung relativ leicht vom Anion des Katalysators oder einem Carbanion am Ende einer Polymerkette angegriffen werden kann.

Nach Zerstören des Katalysators mit Methanol ergab die Titration der Doppelbindung nach MARTIN<sup>80)</sup> ausgenommen bei Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol durchwegs zwischen 80 und 95% an nicht umgesetztem Monomeren, es hatte demnach praktisch kein Monomeres polymerisiert; die Differenz von 5 - 20% ist eher auf Unzulänglichkeiten der Titrationsmethode zurückzuführen, denn auch die Blindversuche ergaben ausser bei den zwei erwähnten Monomeren stets niedrigere Werte als sie der Theorie entsprochen hätten. Diese Erscheinung ist im übrigen ebenfalls ein qualitatives Mass für die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung und zeitigte die ähnlichen Resultate wie die Polymerisationsversuche.

Gestützt auf die erhaltenen Ergebnisse kann gesagt werden, dass Cyclohexenderivate, welche in grosser Annäherung an der Doppelbindung die analoge Elektronenverteilung wie z.B.  $\beta$ -Methylstyrol oder 2-Phenylbuten-2 besitzen, keine Tendenz zur anionischen Polymerisation aufweisen.

---

80) R.W. MARTIN, Anal.Chem. 21, 921 (1949)

Tab. 4: Anionische Polymerisation

Ver- such	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Gew. M <sub>1</sub> (g)	Gew. M <sub>2</sub>	THF <sup>*)</sup> ml	Kat. ml	Temp. °C	Polymeres g	Umsatz pro M <sub>1</sub> %	Monomeres titriert %
201	ST <sup>**)</sup>	--	4,081	--	12	2,5	-40	4,08	100	0
202	α-MST	--	2,517	--	5	2,2	-40	2,17	87	5
203	β-MST	--	2,091	--	4	4,0	-10	0	0	92,5
204	β-MST	--	1,945	--	0	3,2	-40	0	0	91,5
205	β-MST	--	4,213	--	0	5,3	-80	0	0	--
206	DPA	--	4,123	--	0	9,5	-40	0	0	85
207	2-PB	--	3,010	--	0	12	-80	0	0	78
208	MCH	--	2,813	--	10	2,0	-10	0	0	83
209	MCH	--	2,368	--	0	0,3	-40	0	0	86
210	ST	2-PB	1,514	2,851	7	6,0	-40	1,497	99	83 M <sub>2</sub>
211	α-MST	β-MST	1,313	4,802	0	4,2	-80	0	0 (:)	--
212	α-MST	2-PB	1,314	5,240	0	16	-40	0,875	67	--
213	α-MST	2-PB	1,610	3,352	0	5,5	-40	0	0	84
214	α-MST	MCH	1,428	2,175	5	2,0	-40	1,251	87,5	88 M <sub>2</sub>
215	PNA	--	0,670	--	4	1,2	+20	0,605	91	--

\*) THF = Tetrahydrofuran

\*\*) Abkürzungen s.S. 87

## 2. Kationische Polymerisation

Im Verhältnis zur anionischen beanspruchte die kationische Polymerisation seit jeher das grössere Interesse; das mag daher rühren, dass diese Polymerisationsart zu verschiedenen grosstechnischen Produkten geführt hat. Ungeachtet der technischen Bedeutung dieser Art von Polymerisationsreaktionen ist ihre Kinetik noch nicht annähernd in dem Umfang erforscht wie die der Radikalpolymerisation. Quantitative kinetische Daten sind recht wenig bekannt und widersprechen sich vielfach. Das beruht nicht zuletzt darauf, dass es bei diesen Reaktionen schwierig ist, überhaupt reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten und eindeutige, übersehbare Versuchsbedingungen zu schaffen.

Die wichtigsten auf diese Weise polymerisierbaren Monomeren sind: Isobuten, Vinyläther, Styrol und dessen kernsubstituierte Derivate sowie  $\alpha$ -Methylstyrol. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit sind weiterhin von Interesse: Propen<sup>81)</sup>, Buten-1<sup>82)</sup>, Acenaphthylen<sup>83)</sup> und Stilben<sup>84,85)</sup>.

Stellt man auf Grund der bisher bekannten Copolymerisationsdaten eine Reihenfolge der Monomeren nach abnehmender Reaktionsfähigkeit auf, so stehen an der Spitze p-Methoxystyrol und Vinyläther, gefolgt von Isobuten,  $\alpha$ -Methylstyrol und Styrol; und am Schluss mit sehr geringer Reaktionsfähigkeit gegenüber Carbenium-Ionen stehen Vinylacetat, Methylmethacrylat, Vinylchlorid und Acrylnitril<sup>21,23,86-92)</sup>.

---

81) J. DAVIDSON, U.S. 2657 245, zit. nach Chem.Abstr. 48, 2364 (1954)

82) C. BOELHOUWER, Brennstoff Chem. 38, 241 (1957)

83) M. IMOTO & K. SAOTOME, J.Polym.Sci. 31, 208 (1958)

84) D. BRACKMANN, J.chem.Soc. 1953, 1289

Nachdem die meisten der untersuchten Olefine mit anionischem Mechanismus (s. Abschnitt 1) nicht zur Polymerisation hatten gebracht werden können, wurden analoge Versuchsreihen mit kationisch ausgelöster Polymerisation durchgeführt. Auf Grund der durch die Substituenten erhöhte Negativität der Doppelbindung durfte man z.B. bei  $\beta$ -Methylstyrol und 2-Phenylbuten-2 eine gesteigerte Reaktionsbereitschaft gegenüber Carbenium-Ionen erwarten. Der Einfluss der Substituenten auf die Carbeniumionen-Affinität der Doppelbindung ist von primärer Bedeutung. So begünstigen elektronenabstossende Gruppen (induktiver Effekt von Alkylgruppen; Elektronendruck der p-Methoxy-Gruppe bei Styrol) in hohem Masse die Bildung des Carbeniumions, während elektronenanziehende Substituenten wie -CN und -NO<sub>2</sub> das Gegenteil bewirken. Infolge des Ionencharakters der Anlagerungs-Zwischenprodukte hat die Dielektrizitätskonstante des Mediums einen grossen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit.

Die kationischen Katalysatoren sind vielfach nur in Gegenwart eines Cokatalysators wirksam; ZLAMAL<sup>93-95</sup>) stellt sogar fest, dass z.B. bei der

---

- 85) C.C. PRICE & G. BERTI, J.Amer.chem.Soc. 76, 1219 (1954)
- 86) T. ALFREY JR. & H. WECHSELER, J.Amer.chem.Soc. 70, 4266 (1948)
- 87) R.E. FLORIN, J.Amer.chem.Soc. 71, 1867 (1949)
- 88) F.C. FOSTER, J.Polym.Sci. 5, 369 (1950)
- 89) R.L. MEIER, J.chem.Soc. 1950, 3656
- 90) J. REHNER JR. J.Polym.Sci. 11, 21 (1953)
- 91) F.C. FOSTER, U.S. 2 666 045, zit. nach Chem.Abstr. 48, 4884 (1954)
- 92) M. IMOTO & K. SAOTOME, J.Polym.Sci. 15, 271 (1955)
- 93) Z. ZLAMAL, J.Polym.Sci. 24, 285 (1957)
- 94) Z. ZLAMAL & L. AMBROZ, J.Polym.Sci. 29, 595 (1958)

Polymerisation von Isobuten in Aethylenchlorid mit Aluminiumchlorid als Katalysator bei einer Temperatur von  $-80^{\circ}$  der höchste Polymerisationsgrad unter Verwendung äquimolarer Mengen Katalysator und Cokatalysator erreicht wird.

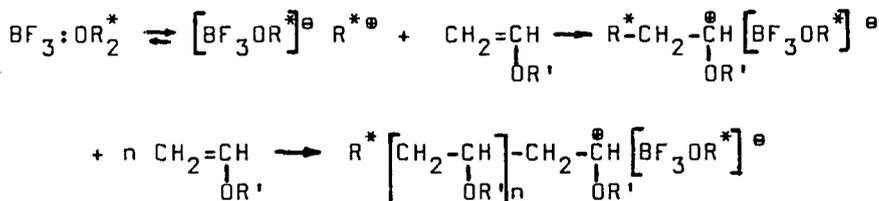
Wegen seiner strukturellen Verwandtschaft mit Isobuten - was eine ähnliche Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung erwarten lässt - wurden ebenfalls Polymerisationsversuche mit Methylencyclohexan durchgeführt. Durch die Tatsache, dass bei diesem Monomeren die beiden 1,1-Methylgruppen an der Doppelbindung durch weitere Methylengruppen zu einem Ring geschlossen werden, vergrößert sich naturgemäss die sterische Hinderung, während der polare Charakter der Doppelbindung eher erhöht wird. Das Ziel der Untersuchungen besteht nun darin, abzuklären, welcher der beiden Effekte letzten Endes für die Polymerisierbarkeit oder Nicht-Polymerisierbarkeit dieses Monomeren massgeblich ist. Die Bildung des Startkations, also die Anlagerung des Katalysator-Komplexes an das erste Monomerteilchen, ist sicher erschwert. Nun hat aber KENNEDY<sup>96)</sup> durch Arbeiten mit radioaktiv markiertem Katalysator bewiesen, dass z.B. bei Verwendung von Bortrifluorid-Aetherat weniger als 1% der Ketten durch den Katalysator selber gestartet werden, der Rest von ca. 99% hingegen durch Kettenübertragung. Wenn nun wie oben vermutet nur der Start der ersten Ketten räumlich gehindert wären, könnte dieser Erscheinung durch Zugabe geeigneter Comonomerer wie einige Prozent Vinyläther,  $\alpha$ -Methylstyrol u.ä. begegnet werden. Aehnliche Ueberlegungen gelten für die Polymerisation der übrigen untersuchten Olefine.

---

95) Z. ZLAMAL & L. AMBROZ, J.Polym.Sci. 30, 381 (1958)

96) J.P. KENNEDY, J.Polym.Sci. 38, 263 (1959)

Bortrifluorid-Aethylätherat ist in seiner Anwendung viel angenehmer als das gasförmige Bortrifluorid und zeigt dennoch eine ähnlich starke Aktivität<sup>91,85,97,98</sup>); seine Wirkungsweise wird folgendermassen angenommen<sup>96</sup>):



Bei strenger Befolgung dieses Mechanismus sollte jede Kette eine radioaktiv markierte Aethylgruppe besitzen, KENNEDY's Messungen ergaben jedoch nur 0,71%!

Einen neuen Auftrieb erlangte vor allem die Erforschung des Reaktionsmechanismus mit dem Auftreten von hochkristallinen und taktischen Polymeren, die z.T. in grosser Reinheit mit kationischen Katalysatoren hergestellt werden können. Dabei spielen die Löslichkeitsverhältnisse des Monomeren im Katalysatoren-System eine entscheidende Rolle<sup>99,100</sup>). Eine Erklärung der Wirkungsweise "isotaktischer" Katalysator-Systeme versucht HIGASHIMURA<sup>101</sup>).

In unseren Versuchen wurden stets Bortrifluorid-äthylätherat als Katalysator, Methanol und Wasser als eventuelle Cokatalysatoren und vornehmlich die von ZLAMAL<sup>93-95</sup>) und OKAMURA<sup>99,100</sup>) vorgeschlagenen Lösungsmittel verwendet.

97) A.V. TOPCHIEV, Doklady Akad.Nauk.SSSR 74, 81 (1950), zit. nach Chem.Abstr. 45, 3794 (1951)

98) D.R. STEVENS & R.S. BOWMAN, U.S. 2 588 425/6 zit. nach Chem.Abstr. 46, 10188/9 (1952)

99) S. OKAMURA, J.Polym.Sci. 33, 491, 510 (1958)

100) S. OKAMURA, J.Polym.Sci. 39, 507 (1959)

101) T. HIGASHIMURA, J.Polym.Sci. 39, 487 (1959)

In einer ersten Versuchsreihe (V 301-321, Tab. 5) wurden fünf Olefine unter verschiedenen Bedingungen zur Polymerisation angesetzt. Da die kationische Polymerisation von  $\alpha$ -Methylstyrol bereits bekannt ist, wurden an diesem Monomeren Einfluss von Temperatur und Lösungsmittel auf die Bildung von Hochpolymeren untersucht. Alle Versuche bei Temperaturen oberhalb  $0^{\circ}$  ergaben keine mit Methanol ausfällbare Produkte; in den Lösungen liessen sich aber auch keine Doppelbindungen bestimmen, was bedeuten muss, dass sich nurmehr niedermolekulare Polymerisate gebildet haben mussten (Doppelbindungen in Di- und Polymeren lassen sich nach der Methode von MARTIN nicht titrieren, deshalb die Werte Null).

Bei  $-10^{\circ}$  beträgt der Umsatz an Hochpolymeren 5%, bei  $-40^{\circ}$  liegt er je nach Lösungsmittel zwischen 34 und 74% und bei  $-80^{\circ}$  ist praktisch alles  $\alpha$ -Methylstyrol zu hochpolymeren Produkten umgesetzt.

Anders liegen nun die Verhältnisse bei den übrigen Olefinen. Von keinem der eingesetzten Monomeren liessen sich in Methanol hochpolymere Produkte ausfällen; andererseits ergab die Titration der Doppelbindungen bei weitem nicht den theoretischen Wert entsprechend dem eingesetzten Olefin, vielmehr resultierten stark unterschiedliche, mit grosser Streuung behaftete Werte. Dies kann nichts anderes heissen, als dass sich weitgehend Di- und ev. Polymere gebildet haben mussten. Ganz deutlich erkennbar ist diese Tatsache bei der Polymerisation von Diphenyläthylen. Beim Stehenlassen der methanolischen Lösung des "Polymeren" bildeten sich im Laufe einiger Tage prächtige, prismatische Kristalle, deren Schmelzpunkt bei  $142^{\circ}$  lag; es handelt sich demnach um das schon von LEBEDEW<sup>102)</sup> beschriebene Dimere, das dieser durch Behandeln des

---

102) S.W. LEBEDEW, Ber.deutsch.chem.Ges. 56, 2350 (1923)

Tab. 5: Kationische Polymerisation von Olefinen

VNr.	Mon.	Gew. g	Legm.	Menge ml	Kat. ml	Cokat. Tropfen	Temp.	Dauer h	Poly- meres ausgef. lymeres	Umsatz Hochpo- lymeres %	Mon. Titr. %	Bemerkungen
301	$\alpha$ -MST	3,010	Hexan Toluol	10 5	1	H <sub>2</sub> O 2	20°	17	0 g	0 %	5	nur sehr niedermolekulare Produkte
302	$\alpha$ -MST	3,914	Hexan Toluol	5 10	1	3	-80°	17	4,048	100	0	
303	$\alpha$ -MST	3,193	Toluol	15	0,5	3	-80°	17	3,30	100	0	
304	$\alpha$ -MST	3,06	Toluol	15	1	MeOH 2	-80°	24	2,98	97	0	
305	$\alpha$ -MST	3,06	Hexan Chf.)	5 10	1	3	-40°	24	2,26	74	0	
306	$\alpha$ -MST	2,91	Hexan Chf.	5 10	0,6	H <sub>2</sub> O 2	-80°	18	2,22	76	0	
307	$\alpha$ -MST	3,06	Chf.	15	1	MeOH 2	-40°	24	1,75	57	0	Rest 43% niedermolekular, nicht ausgef.
308	$\alpha$ -MST	3,026	ACl <sup>**)*)</sup>	15	1	H <sub>2</sub> O 3	-40°	20	1,04	34	0	
309	$\alpha$ -MST	3,05	ACl	15	1	3	-10°	20	0,15	5	0	
310	$\beta$ -MST	2,97	Hexan Chf.	5 10	1	MeOH 3	-80°	24	0	0	18	
311	$\beta$ -MST	2,97	Hexan Toluol	5 10	1	H <sub>2</sub> O 3	-80°	24	0	0	24	
312	$\beta$ -MST	2,97	Chf.	15	1	MeOH 2	-40°	24	0	0	41	

Tab. 5 (Fortsetzung)

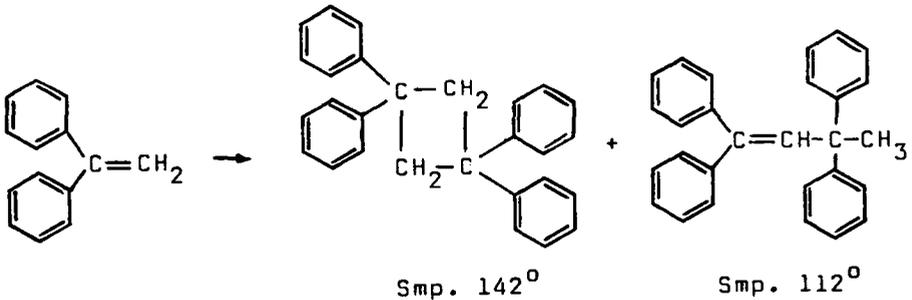
VNr.	Mon.	Gew. g	Lsgm.	Menge ml	Kat. ml	Cökat. Trop- fen	Temp.	Polym. Dauer h	Poly- meres ausgef. lymeres %	Umsatz Hochpo- lymeres %	Mon. Titri- %	Bemerkungen
313	DPA	3,28	Hexan Chf.	5 10	1	MeOH 3	-80°	24	0	0	4	
314	DPA	3,30	Hexan Toluol	5 10	1	3	-80°	24	0	0	5	
315	DPA	3,37	AC1	15	1	2	-40°	24	0	0	0	annähernd quanti- tative Bildung des Dimeren
316	2-PB	3,05	Hexan Chf.	5 10	1	3	-80°	24	0	0	44	
317	2-PB	3,06	Hexan Toluol	5 10	1	3	-80°	24	0	0	40	
318	2-PB	3,07	AC1	15	1	3	-40°	24	0	0	32	
319	MCH	2,55	Hexan Chf.	5 10	1	3	-80°	24	0	0	11	
320	MCH	2,56	Hexan Toluol	5 10	1	3	-80°	24	0	0	28	
321	MCH	2,55	AC1	15	1	2	-40°	24	0	0	20	

\*) Chf. = Chloroform

\*\*) AC1 = 1,2-Dichloräthan

\*\*\*) Abkürzungen der Monomeren s.S. 87

Monomeren mit konzentrierter Schwefelsäure erhielt:



Um über die Vermutung, dass sich bei sämtlichen Olefinen niedermolekulare Produkte gebildet hätten, Gewissheit zu erlangen, wurden in den Versuchen 341-355 (Tab. 6) grössere Mengen Monomeres angesetzt und die Molekulargewichte der erhaltenen Produkte ebullioskopisch bestimmt<sup>\*)</sup>. Die Resultate lassen erkennen, dass neben unverändertem Monomeren hauptsächlich Dimere vorlagen. Aus dem anfänglich hochviskosen Oel von Versuch 344 kristallisierte nach einiger Zeit ein weisses Produkt aus, dessen fraktionierte Kristallisation als Hauptprodukt das cyclische Dimere mit dem Schmelzpunkt 142<sup>o</sup> und als Nebenprodukt das erstmals von HILDEBRAND<sup>103)</sup> beschriebene olefinische Dimere mit dem Schmelzpunkt 112<sup>o</sup> ergab.

Die Rückstände der fraktionierten Destillationen der Versuche 351-355 lassen durchwegs auf höhermolekulare Polymerengemische schliessen. (An dieser Stelle soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Möglichkeit einer gewöhnlichen Friedel-Crafts Reaktion, wobei diese nicht zwischen zwei olefinischen Gruppen, sondern zwischen Kern und aliphatischer Doppelbindung vonstatten ginge, nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist; nur eine umfangreiche Analyse der Polymerprodukte kann über diese Frage Aufschluss geben).

---

103) H. HILDEBRAND, Diss. Strassburg (1909)

\*) Die Bestimmungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. E. Killmann, TH München, durchgeführt.

Tab. 6: Kationische Polymerisation von Olefinen

Lösungsmittel: je 25 ml Äthylenchlorid und Chloroform

VNr.	Mon.	Gew. g	Kat. ml	MeOH ml	Temp.	Dauer h	Farbe der Lö- sung	Frak- tionen	Gew. g	$M_n$ ±4%	MG Mon.	Bemerkungen
341	$\alpha$ -MST <sup>*)</sup>	10,35	2,5	-	-40°	96	blass- rosa	-	10,27	-	118	hochpolymeres zähes Harz
342	$\beta$ -MST	9,81	2,5	-	-40°	96	gelb	-	7,5	138	118	farbloses Öl
343	2-PB	10,03	2,5	-	-40°	120	lila	-	9,6	205	132	farbloses Öl
344	DPA	10,29	2,5	-	-40°	144	tiefrot grüner Schim- mer	-	10,17	286	180	hochviskoses Öl krist. z.T. aus
345	MCH	9,67	2,5	-	-40°	144	farblos	-	5,74	199	96	farbloses Öl
351	$\alpha$ -MST	9,70	4	1	-80°	24	-	-	8,5	-	118	hochpolymeres Harz
352	$\beta$ -MST	9,57	4	1	-80°	24	gelb	120-125 <sup>9</sup> / <sub>1</sub> Rückstand	2,86	233	118	dimeres Produkt
353	2-PB	9,68	4	1	-80°	96	lila	60-61 <sup>0</sup> / <sub>12</sub> 120-123 <sup>0</sup> / <sub>0,3</sub> Rückstand	3,42	-	132	Monomer
354	DPA	9,65	4	1	-80°	96	rot	90-100 <sup>0</sup> / <sub>3</sub> Rückstand	5,25	-	180	Dimeres (+Monomer) gelbl. Harz, Polymer
355	MCH	9,70	4	1	-80°	96	farbl.	71-91 <sup>0</sup> / <sub>0,5</sub> Rückstand	3,09	205	96	Monomer farbl. Harz
									2,96	369	96	Dimer, farbl. Öl Polymer, gelbl. Harz

\*) Abkürzungen s.S.87

\*\*) Zahlenmittel

In den Versuchen 332-335 (Tab. 7) wurden vier Olefine mit  $\alpha$ -Methylstyrol copolymerisiert. Sämtliche Proben ergaben nur einen nahezu quantitativen Umsatz von  $\alpha$ -Methylstyrol. (Eine analoge Versuchsreihe wurde bei  $-40^{\circ}$  durchgeführt, ergab aber nur Umsätze von hochpolymerem  $\alpha$ -Methylstyrol zwischen 20 und 40%). Wie schon einleitend erwähnt, ist die Erzielung von Copolymerisaten, welche nach ionischem Mechanismus entstehen, äusserst schwierig, weil sich die Aktivitäten der Monomeren in der Regel sehr stark unterscheiden. In unseren Versuchen ist nun offen-

Tab. 7: Copolymerisation von  $\alpha$ -Methylstyrol mit Olefinen  
 Temperatur:  $-80^{\circ}$ , Katalysator: 1 ml  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  
 Lösungsmittel: je 10 ml Aethylenchlorid und Chloroform,  
 Dauer: 42 Std., Proben in Methanol gefällt.

VNr.	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Gew.M <sub>1</sub> g	Gew.M <sub>2</sub> g	Mol- Verh.	Umsatz pro M <sub>1</sub>
331	$\alpha$ -MST <sup>*)</sup>	--	1,22	--	--	95%
332	$\alpha$ -MST	$\beta$ -MST	1,18	1,19	1:1	100
333	$\alpha$ -MST	2-PB	1,17	2,20	1:1,65	91
334	$\alpha$ -MST	DPA	1,18	2,15	1:1,2	98
335	$\alpha$ -MST	MCH	1,22	2,37	1:2,4	82
336	$\alpha$ -MST	PNA	1,14	2,04	1:1,45	98

<sup>\*)</sup> Abkürzungen s.S. 87

sichtlich der  $r_1$ -Wert von  $\alpha$ -Methylstyrol gegenüber den  $r_2$ -Werten der eingesetzten Comonomeren unverhältnismässig grösser, sodass praktisch nur reines Poly- $\alpha$ -methylstyrol gebildet wird. Da alle der verwendeten Monomeren ähnliche C/H - Gehalte aufweisen, kann eine Copolymerisation nur durch Mikroanalyse des Polymeren nicht festgestellt werden. Deshalb wur-

de in Versuch 336 Phenylnitroäthylen als Copolymerisationspartner genommen; nach durchgeführter Polymerisation wurde die Nitroverbindung jedoch quantitativ in unveränderter Form zurückgewonnen. Im Gegensatz zu den andern Olefinen hatten sich nicht einmal di- oder trimere Produkte gebildet. Es ist übrigens interessant festzustellen und entspricht den theoretischen Erwartungen, dass dieses Aethylenderivat, welches anionisch ausserordentlich gut polymerisiert, gegenüber kationischen Katalysatoren völlig passiv bleibt.

In der letzten Versuchsreihe (Tab. 8) wurden die Olefine mit Aethylvinyläther zur Copolymerisation angesetzt, einmal ohne Lösungsmittel (V 401-406) und einmal in einem Gemisch von Aethylenchlorid und Chloroform (V 407-411). Die bei  $-80^{\circ}$  durchgeführten Versuche ergaben sehr unterschiedliche, schwer reproduzierbare Resultate, die nur mit Mühe eine vernünftige Erklärung zulassen.

Aethylvinyläther (V 401) polymerisiert für sich allein quantitativ zu einer gummiartigen, klebrigen Masse. Mit  $\alpha$ -Methylstyrol (V 403 & 408) bildet sich ein ebenfalls hochpolymeres Copolymerisat, in welchem je nach Ausgangsmischung 40-60 Gew.-%  $\alpha$ -Methylstyrol eingebaut sind. Da die Umsetzung nahezu quantitativ verlief, ist es nicht möglich, aus den Analysenresultaten die Copolymerisationsparameter zu berechnen; für diese Bestimmungen müssten die Versuche - um eine viel geringere Polymerisationsgeschwindigkeit zu haben - bei weit tieferen Temperaturen ausgeführt und bei kleinem Umsatz unterbrochen werden. Die Copolymerisationstendenz von  $\beta$ -Methylstyrol ist in Masse und in Lösung nur unbedeutend. Bemerkenswerte Copolymerisation stellt man hingegen bei den übrigen Olefinen fest, eine Ausnahme bildet nur Methylencyclohexan, welches nur in Lösung zur Copolymeri-

sation befähigt ist.

Die Produkte stellen fast durchwegs viskose Oele dar; die Olefine wirken augenscheinlich als ausgeprägte Kettenüberträger oder -abbrecher, sodass nur niedermolekulare Polymerisate entstehen.

Eine Erklärung dafür, dass in einigen Versuchen nur sehr kleine Umsätze an Polymerem erzielt wurden, liegt vielleicht darin, dass der Katalysator durch parallel laufende Friedel-Crafts-Reaktionen vorzeitig verbraucht wurde.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die untersuchten Olefine in teils beträchtlichem Masse zur Copolymerisation mit Aethylvinyläther befähigt sind; bei den angewandten Bedingungen entstehen aber nur niedermolekulare Produkte.- Versuche in flüssigem Propan bei  $-120^{\circ}$  führen in dieser Beziehung vielleicht zu ansprechenderen Resultaten.

Tab. 8: Copolymerisation von Olefinen mit Äthylvinyläther

Kat: 0,05-0,1 ml  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Polymerisationstemp.  $-80^\circ$ , Dauer: 3 Tage

VNr.	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Gew. M <sub>1</sub> g	Gew. M <sub>2</sub>	Mol-Verh.	Lsgm. ml	Polymeres g	total Umsatz %	Umsatz pro M <sub>1</sub> %	Analyse %O	Gew. M <sub>2</sub>	Mol% M <sub>2</sub>	Bemerkungen
401	AVA*)	--	0,95	--	--	--	0,87	92	92	22,77	--	--	AVA ber: 22,19% 0 gummiartige, klebrige Masse, braun
402	AVA	$\beta$ -MST	0,98	2,08	1:1,29	--	1,01	33	100	19,23	13,3	8,5	bräunliches Öl
403	AVA	$\alpha$ -MST	1,00	1,97	1:1,20	--	2,63	89		13,37	39,8	28,7	klebriges Harz
404	AVA	DPA	1,02	2,21	1:0,87	--	3,14	97		8,00	64,0	41,5	gelbes Öl
405	AVA	2-PB	1,01	2,11	1:1,14	--	2,20	69		11,83	32,4	46,6	gelbbraunes Harz
406	AVA	MCH	1,00	1,93	1:1,44	--	1,04	35	100	20,02	9,6	7,4	braunes Öl
407	AVA	$\beta$ -MST	0,90	2,00	1:1,36	ACI**) Chf. je 10	0,48	17	54	21,93	1,2	0,7	gelbes Öl, klebrig
408	AVA	$\alpha$ -MST	0,91	2,23	1:1,5	"	2,70	86		8,69	60,7	48,6	klebriges Öl
409	AVA	DPA	0,92	2,26	1:0,98	"	1,09	35		12,01	45,8	25,3	gelbes Harz
410	AVA	2-PB	0,96	2,18	1:1,24	"	0,64	20	67	18,87	14,8	8,7	hellgelbes Öl
411	AVA	MCH	0,97	2,04	1:1,42	"	1,04	35	100	15,71	29,1	23,6	feste, klebrige Masse

\*) Abkürzungen s.S. 87

\*\*) ACI = Äthylendichlorid,

Chf. = Chloroform

## V. Experimenteller Teil

### A. Herstellung von Monomeren

#### 1. 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäuredimethylester<sup>37)</sup>

Eine Mischung von 228 g (1,5 Mol) Tetrahydrophthalsäureanhydrid<sup>\*)</sup> in 364 ml über Calciumhydrid destilliertem Methanol wurde unter Zugabe von 2,5 g p-Toluolsulfosäuremonohydrat 18 Std. unter Rückfluss erhitzt; 270 ml Toluol wurden zugefügt, in 3 Std. das azeotrope Gemisch abdestilliert, ein zweites Mal 364 ml Methanol zugegeben und der Vorgang wiederholt. Der Rest des Lösungsmittels wurde im Vakuum entfernt und das Produkt mit 200 ml Aether verdünnt. Die Reinigung erfolgte durch zweimaliges Ausschütteln mit je 100 ml 5%-iger Sodaauslösung, Neutralwaschen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Destillation der noch leicht gelblichen Lösung.

Nach einem Vorlauf von 3,5 g destillierte der Ester mit einem Siedepunkt von 127-127,5°/11mmHg;  $n_D^{25}$ : 1,4715; Ausbeute: 268 g oder 90,5% d.Th. (Lit. Sdp. 120-122°/5mmHg,  $n_D^{25}$ : 1,4700, Ausbeute: 80%).

#### 2. 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäurediäthylester<sup>37)</sup>

In gleicher Weise wurden 228 g Anhydrid (1,5 Mol) mit 525 ml absolutem Aethanol unter je 20 Std. Rückfluss verestert. Der rohe Ester wurde in 300 ml Aether aufgenommen, zweimal mit je 100 ml 3%-iger Sodaauslösung gewaschen, die Karbonatauszüge zweimal mit 150 ml Aether geschüttelt und die vereinigten Aetherauszüge mit Wasser neutral gewaschen. Mit Magnesiumsulfat wurde getrocknet und anschliessend

---

\*) Das Produkt wurde von der BASF zur Verfügung gestellt.

destilliert, Sdp. 138,5<sup>0</sup>/11mmHg,  $n_D^{20}$ : 1,4636, Ausbeute 301 g oder 89% d.Th. (Lit. Sdp. 129-131<sup>0</sup>/5mmHg,  $n_D^{25}$ : 1,4608, Ausbeute: 85%).

### 3. 1,2,3,6-Tetrahydrobenzonitril<sup>36)</sup>

In einen auf -10<sup>0</sup> vorgekühlten Drehautoklaven \*) von 400 cm<sup>3</sup> Inhalt wurden 80 g (1,5 Mol) Acrylnitril, 100 g (1,85 Mol) flüssiges Butadien von -40<sup>0</sup> und 1,5 g Hydrochinon gegeben. Innert 3 Std. wurde auf 90<sup>0</sup> aufgeheizt, worauf die Reaktion einsetzte, was sich durch eine Temperaturerhöhung auf 135<sup>0</sup> anzeigte. Bei dieser Temperatur wurde während 6 Std. belassen, wobei der Druck von 20 at auf 5 at fiel. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch direkt destilliert und 151 g (94% d.Th.) rohes Tetrahydrobenzonitril erhalten; Sdp. 79-82<sup>0</sup>/12mmHg. (Lit. 85-95%).

Zur weiteren Reinigung wurde das Nitril einmal mit 20 ml 5%-iger Natronlauge (Entfernung des Hydrochinons) und zweimal mit Wasser geschüttelt. Basische Verunreinigungen wurden durch Ausschütteln mit 20 ml 10%-iger Schwefelsäure entfernt. Das neutral gewaschene Produkt wurde mit Natriumsulfat getrocknet und redestilliert; Sdp. 79<sup>0</sup>/12mmHg,  $n_D^{25}$ : 1,4718,  $n_D^{19,5}$ : 1,4739 (Lit. Sdp. 80,5<sup>0</sup>/13mmHg,  $n_D^{20}$ : 1,4736).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N (107,15) Ber. C 78,46 H 8,47 N 13,07  
Gef. C 78,67 H 8,40 N 12,92

### 4. Fumarodinitril<sup>38)</sup>

#### a) Fumarsäurediamid

In einem mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührer und weitem Gaseinleitungsrohr versehenen Rundkolben wurde ein Gemisch von 423 g (3 Mol) Fumarsäuredimethylester, 60 g Ammonchlorid und 600 ml 25%-ige Ammoniaklösung 8 Std. lang unter leichtem

---

\*) Eigenkonstruktion unserer Werkstätte

Kühlen gerührt, sodass sich die Temperatur stets zwischen 25 und 30<sup>o</sup> bewegte. Während dieser Zeit wurde ständig ein schwacher Ammoniakstrom durch das Gemisch geleitet (das zu starke Eindicken des Breies wurde durch portionenweise Zugabe von total 300 ml Ammoniaklösung verhindert). Der am Ende der Umsetzung vorliegende Brei wurde abgenutscht, mit 1000 ml Wasser und anschliessend 50 und 25 ml Aethanol gewaschen. Das weisse Produkt wurde zwei Wochen lang bei 70<sup>o</sup> getrocknet und schliesslich 320 g, 94% d.Th., Diamid erhalten (Lit. Ausbeute 80 - 88%).

#### b) Fumarodinitril

In einem 3-lt. Pyrexkolben wurden 228 g (2 Mol) sehr fein pulverisiertes Diamid mit 613 g (4,3 Mol) Phosphorperoxyd innig vermischt. Durch langsames Erhitzen mit zwei Brennern wurde das unter Schäumen sich bildende Dinitril mittels Wasserstrahlvakuum durch ein gebogenes, weites Pyrexrohr innert 3 Std. in einen gekühlten Saugkolben sublimiert. Die Rohausbeute betrug 120 g oder 77% d.Th. (Lit. 80%). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Hexan wies das reine Fumarodinitril einen Schmelzpunkt von 96,5-97<sup>o</sup> auf (Lit. 96<sup>o</sup>).

#### 5. 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäuredinitril

Ein Gemisch von 33,5 g (0,43 Mol) Fumarodinitril, 43 g (0,8 Mol) Butadien, 200 ml über Natrium destilliertes Benzol und 2 g Hydrochinon wurden in einen auf -10<sup>o</sup> gekühlten Drehautoklaven von 400 cm<sup>3</sup> Inhalt gegeben und innert 1½ Std. auf 120<sup>o</sup> erhitzt. Die bei diesem Punkt einsetzende Reaktion erhöhte die Temperatur auf 170<sup>o</sup>; der Höchstdruck lag bei 16 at und verringerte sich beim vierstündigen Erhitzen bei gleicher Temperatur auf 1,5 at. Nach

dem Erkalten lag das Produkt in quantitativer Ausbeute kristallin vor. Nach zweimaliger Destillation (Sdp. 151-154<sup>o</sup>/11mmHg) und Umkristallisieren aus Benzol/Hexan verblieben 52,5 g (92,5% d.Th.) farblose Kristalle, Smp. 121-122<sup>o</sup>.

Zur vollständigen Entfernung des Hydrochinons wurde das Dinitril in Methylenchlorid gelöst, dreimal mit 50 ml 5%-iger Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert, Sdp. 158-159<sup>o</sup>/14mmHg, Smp. 122<sup>o</sup>. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Hexan lag der Schmelzpunkt der silberglänzenden Plättchen bei 126<sup>o</sup> (Lit. Sdp. 160-170<sup>o</sup>/15mmHg, Smp. 125<sup>o</sup>).

$C_8H_8N_2$	(132,16)	Ber. C 72,70	H 6,10	N 21,20
		Gef. C 73,00	H 6,26	N 21,12

## 6. 2-Phenylbutadien

### a) Dimethylphenylcarbinol

48,7 g (2 Mol) Magnesium wurden mit 314 g (2 Mol) Brombenzol in ätherischer Lösung zu Phenylmagnesiumbromid vereinigt, dieses mit 116 g (2 Mol) getrocknetem Aceton umgesetzt und das Addukt unter Kühlen mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Das freigesetzte Carbinol wurde mit Aether ausgezogen, gewaschen und destilliert, Sdp. 89-95<sup>o</sup>/12mmHg, Ausbeute 211 g oder 78% d.Th. (Lit.<sup>48)</sup> Sdp. 80-100<sup>o</sup>/13mmHg, Ausbeute 70%).

### b) $\alpha$ -Methylstyrol<sup>54)</sup>

Die Abspaltung von Wasser aus dem Carbinol erfolgte in Gasphase über formiertem Aluminiumoxyd bei 420-480<sup>o</sup> in einem 50 cm langen, senkrecht stehenden Glasrohr von 20 mm Durchmesser, welches elektrisch beheizt wurde.

192 g (1,41 Mol) Dimethylphenylcarbinol wurden aus einem Tropftrichter sehr langsam (im Verlaufe von 4 Std.) durch das Reaktionsrohr geleitet (im schwachen Stickstoffstrom) und das entstehende Produkt in einer Vorlage kondensiert. In Aether wurde aufgenommen, 23 g Wasser abgetrennt, getrocknet und destilliert. Neben einem Vorlauf von 1,3 g wurden 158 g (95% d.Th.)  $\alpha$ -Methylstyrol erhalten, Sdp. 50-51<sup>o</sup>/12mmHg,  $n_D^{19,5}$ : 1,5393 (Lit. Sdp. 50-51<sup>o</sup>/12mmHg,  $n_D^{25}$ : 1,5353).

c) 2-Phenyl-4-acetoxy-buten-1<sup>45)</sup>

Ein Gemisch von 138,5 g (1,174 Mol)  $\alpha$ -Methylstyrol, 43 g (1,35 Mol) Paraformaldehyd und 400 ml Eisessig wurden in einem Rundkolben unter Rückfluss erhitzt. Die anfänglich trübe Mischung wurde im Laufe der Zeit völlig klar. Nach 3 Std. wurden 200 ml Essigsäure unter Normaldruck abdestilliert, hierauf 200 ml Essigsäureanhydrid zugegeben und weitere 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Eine Fraktionierung ergab 135 g (60,5% d.Th.) 2-Phenyl-4-acetoxy-buten-1, Sdp. 138-143<sup>o</sup>/14mmHg,  $n_D^{20}$ : 1,5236 (Lit. Sdp. 140-145<sup>o</sup>/15mmHg,  $n_D^{20}$ : 1,5251).

Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch (Augenreizstoff).

d) 2-Phenylbutadien<sup>45)</sup>

Zur pyrolytischen Essigsäureabspaltung aus 2-Phenyl-4-acetoxy-buten-1 diente ein elektrisch beheiztes, leicht geneigtes Supremax-Glasrohr von 50 cm Länge und 18 mm Durchmesser, welches mit BERL - Sattelkörpern von 8 mm Durchmesser gefüllt war. Das Edukt wurde sehr langsam (1 Tropfen pro Sekunde) unter einem Druck von 20 mmHg in den Ofen destilliert, welcher auf einer Temperatur von 600-640<sup>o</sup> gehalten wurde. Die Zersetzungsprodukte wurden in einer auf -40<sup>o</sup> gekühlten Vorlage aufgefangen.

Innert 7 Std. wurden 155 g (0,86 Mol) Phenylacetoxybuten durch die Apparatur geleitet. Die in Aether aufgenommenen Produkte wurden unverzüglich der fraktionierten Destillation unterworfen, welche neben 28 g unverändertem Ausgangsprodukt 51 g (48% d.Th.) 2-Phenylbutadien ergab, Sdp. 60-65<sup>o</sup>/11mmHg,  $n_D^{20}$ : 1,5488 (Lit. Sdp. 55-60<sup>o</sup>/15mmHg,  $n_D^{20}$ : 1,5484). Die Ausbeuten pro Durchgang lagen zwischen 34 und 48%. Wegen des instabilen Charakters des Diens wurde es jeweils sofort mit dienophilen Reagenzien umgesetzt.

#### 7. 4-Phenyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid

6,5 g (0,05 Mol) 2-Phenylbutadien wurden mit 5 g (0,05 Mol) Maleinsäureanhydrid in 40 ml Benzol nach Zugabe von 0,1 g Hydrochinon 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten schied sich das Produkt in Form von weissen Nadeln in quantitativer Ausbeute aus. Es wurde in Methylenchlorid aufgenommen, zur Entfernung des Hydrochinons zweimal mit kalter 5%-iger Natronlauge ausgeschüttelt und das neutral gewaschene Addukt dreimal aus Essigester umkristallisiert. Das reine Anhydrid wog 7,8 g (68% d.Th.), Smp. 105<sup>o</sup> (Lit.<sup>42</sup>) Smp. 105<sup>o</sup>).

#### 8. 4-Phenyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäuredimethylester

Die Veresterung von 2,76 g (0,012 Mol) Anhydrid mit 20 ml abs. Methanol unter Beigabe von 0,02 g p-Toluolsulfosäuremonohydrat erfolgte analog der im 1. Abschnitt beschriebenen Arbeitsweise. Die Hochvakuumdestillation des gereinigten Produktes ergab 2,0 g (60% d.Th.) Dimethylester, Sdp. 168-170<sup>o</sup>/0,05mmHg,  $n_D^{20}$ : 1,5476.

$C_{16}H_{18}O_4$	(274,30)	Ber. C	70,05	H	6,61
		Gef. C	70,32	H	7,08 (Zers.)

9. 4-Phenyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäurediäthylester

Auf die gleiche, oben beschriebene Art wurden 45 g (0,2 Mol) Anhydrid mit 150 ml abs. Aethanol in Anwesenheit von 0,5 g p-Toluolsulfosäuremonohydrat verestert. Nach zweimaliger Destillation verblieben 51,9 g (87% d.Th.) Diäthylester, Sdp. 164-167<sup>0</sup>/0,15mmHg,  $n_D^{20}$ : 1,5299.

$C_{18}H_{22}O_4$	(302,36)	Ber.	C	71,50	H	7,33
		Gef.	C	71,36	H	7,59

10. 4-Phenyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäuredinitril

Eine Mischung von 29 g (0,233 Mol) 2-Phenylbutadien, 17,4 g (0,233 Mol) Fumarodinitril und 1 g Phenyl- $\beta$ -naphtylamin wurden in 140 ml Benzol 10 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nachdem ein Teil des Lösungsmittels verdampft worden war, kristallisierte das Addukt beim Erkalten in quantitativer Ausbeute aus. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Benzol schmolz das Dinitril bei 157<sup>0</sup>.

$C_{14}H_{12}N_2$	(208,25)	Ber.	C	80,74	H	5,81
		Gef.	C	80,49	H	5,87

11. 4-Phenyl-1,2,3,6-tetrahydrobenzonitril

Die Addition von 2,65 g (0,05 Mol) Acrylnitril an 6,62 g (0,05 Mol) 2-Phenylbutadien nach Zugabe von 0,2 g Phenyl- $\beta$ -naphtylamin erfolgte durch 26-stündiges Kochen am Rückfluss. Die Destillation ergab 4,33 g (47,5% d.Th.) Nitril, Sdp. 182-186<sup>0</sup>/11mmHg. Zur weiteren Reinigung wurde im Hochvakuum redestilliert, Sdp. 136-138<sup>0</sup>/0,06mmHg; der Brechungsindex der unterkühlten Schmelze lag bei  $n_D^{21}$ : 1,5768 (Lit.<sup>55</sup>) Sdp. 125-128<sup>0</sup>/9mmHg!,  $n_D^{20}$ : 1,5741).

Das ölige Produkt erstarrte nach kurzer Zeit und wurde mehrmals aus Petroläther 60/90 umkristallisiert; die glänzenden Plättchen wiesen einen

Schmelzpunkt von 36,5<sup>o</sup> auf.

C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N	(183,24)	Ber. C	85,20	H	7,15	N	7,64
		Gef. C	85,49	H	7,21	N	7,70

## 12. 4-Phenyl-1,2,3,6-tetrahydrobenzoesäureäthylester

6,53 g (0,05 Mol) 2-Phenylbutadien wurden mit 5 g (0,05 Mol) Acrylsäureäthylester (Produkt der Union Carbide) und 0,15 g Hydrochinon 26 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die nachfolgende Destillation im Schwärzkolben ergab in 80%-iger Ausbeute 9,2 g eines dickflüssigen Oels, Sdp. 172-174<sup>o</sup>/11mmHg, n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5447, n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,5425.

Der Ester wurde im Hochvakuum redestilliert, Sdp. 113<sup>o</sup>/0,1mmHg.

C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	(230,94)	Ber. C	78,23	H	7,88
		Gef. C	78,06	H	7,68

## 13. Addukt mit p-Chinon

28 g (0,21 Mol) 2-Phenylbutadien wurden 5 Std. mit 20 g (0,18 Mol) p-Chinon unter Rückfluss erhitzt; als Inhibitor wurden 0,2 g Hydrochinon zugegeben. Die Aufarbeitung ergab neben nicht umgesetztem Chinon nurmehr höhermolekulare Additionsprodukte von 2-Phenylbutadien.

## Randversuche mit 4-Phenyl-tetrahydrophthalodinitril

Es wurde versucht, aus dieser Verbindung einen Phtalocyanin-Farbstoff analog der Darstellungsweise von Kupferphtalocyaninen aus Phtalodinitril herzustellen.

Nach den Angaben von VENKATARAM<sup>104)</sup> wurden das

---

104) K. VENKATARAM, The Chem.of.Synth. Dyes II, 1130 (1952)

Dinitril, wasserfreies Kupferchlorür und Pyridin in Nitrobenzol auf 210<sup>0</sup> erhitzt - oder die gleichen Edukte unter Zugabe von Harnstoff und Soda als Katalysatoren ebenfalls ca. 2 Std. bei dieser Temperatur gehalten. Bei allen Versuchen wurden indes nur braune Produkte erhalten, die in Wasser, Alkohol und Aether praktisch unlöslich waren und einen Schmelzpunkt von über 300<sup>0</sup> aufwiesen.

Ein anderer Weg zu Phtalocyanin-Farbstoffen führt nach Patent-Angaben<sup>105)</sup> über "Leukophtalocyanine", die durch Zersetzung und Reduktion (!) in den Farbstoff übergeführt werden.

Kupfer-II-bromid wurde in Glykolmonoäthyläther gelöst und in die Lösung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Sodann wurde das Dinitril und etwas Harnstoff zugefügt und unter Durchleiten von Sauerstoff die Mischung auf 100<sup>0</sup> erhitzt. Die Aufarbeitung führte wieder zu braunen, unlöslichen Produkten.

#### 14. $\beta$ -Methylstyrol

##### a) Aethyl-phenyl-carbinol<sup>59)</sup>

Entgegen den Literaturangaben, in denen gegenüber Aethylbromid mit einem Ueberschuss an Magnesium und einem Unterschuss an Benzaldehyd zu arbeiten vorgeschlagen wird, wurden äquivalente Mengen angesetzt. Die aus 48,6 g (2 Mol) Magnesium und 218 g Aethylbromid dargestellte Grignard-Verbindung wurde mit 188 g frisch gereinigtem Benzaldehyd umgesetzt, das Additionsprodukt mit verd. Salzsäure zersetzt und in üblicher Weise aufgearbeitet, wobei 221 g (86% d.Th.) eines farblosen Oels anfielen, Sdp. 97-100<sup>0</sup>/12mmHg. Entgegen anderer Angaben enthielt das rohe Carbinol keinen Aldehyd; das Ausschütteln mit Bisulfit ergab keine Ausfällung.

---

105) BP. 457 526, Brit.P. 745 359 (1953)

b)  $\beta$ -Methylstyrol<sup>56)</sup>

Eine Mischung von 244 g (1,79 Mol) Aethylphenylcarbinol und 140 g 83%-ige Phosphorsäure wurden 4 Std. bei einer Badtemperatur von 170-175° unter Rückfluss erhitzt. Unter Normaldruck wurde anschließend bis zu einer Badtemperatur von 230° abdestilliert und dabei in der Vorlage zwei Schichten erhalten. Die ölige Schicht wurde abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Nebst einem Vorlauf von 1,5 g wurden 165 g (78% d.Th.) des Kohlenwasserstoffs erhalten, Sdp. 60-61°/12mmHg,  $n_D^{19,5}$ : 1,5498 (Lit. Sdp. 53-56°/11mmHg,  $n_D^{20}$ : 1,5501).

15. 2-Phenylbuten-2

a) Methyl-äthyl-phenyl-carbinol<sup>62)</sup>

48,6 g (2 Mol) Magnesium wurden mit 220 g (2 Mol) Aethylbromid umgesetzt und das Grignard-Addukt mit 235 g (1,96 Mol) gereinigtem Acetophenon reagieren gelassen. Nach der Zersetzung und Aufarbeitung des Produktes ergab die Destillation 267 g (90,5% d.Th.) Carbinol, Sdp. 94-97°/11mmHg.

b) 2-Phenylbuten-2<sup>44)</sup>

In einem Schliffkolben mit Tropftrichter und Destillationskühler wurden zu 100 g 83%-iger Phosphorsäure, welcher 2 g Phosphorpentoxyd zugegeben worden waren, bei 210-215° Badtemperatur während 4 Std. 365 g (2,43 Mol) Methyläthylphenylcarbinol zutropfen gelassen. Nachdem noch eine Stunde bei dieser Temperatur belassen worden war, war die Reaktion beendet, und in der Vorlage hatten sich zwei Schichten gebildet. Der ölige Teil wurde getrocknet und destilliert, wobei 291 g (91% d.Th.) 2-Phenylbuten-2 gewonnen wurden, Sdp. 63-67°/12mmHg,  $n_D^{20}$ : 1,5322 (Lit. Sdp. 60-66°/4-5mmHg,  $n_D^{25}$ : 1,5327)

16. as-Diphenyläthylen<sup>63)</sup>

Die aus 362 g (2,3 Mol) Brombenzol und 56 g (2,3 Mol) Magnesium gebildete Grignard-Verbindung wurde mit 88 g (1 Mol) Essigester umgesetzt, unter Kühlen mit Ammonchlorid zersetzt, das Lösungsmittel verdampft und das zurückbleibende Carbinol zur Wasserabspaltung auf 220° erhitzt. Bei der anschließenden Destillation wurde die Fraktion zwischen 137 und 155°/11mmHg aufgefangen, Rohausbeute 132 g, 73% d.Th.. Beim Stehenlassen dieses Produktes schieden sich in der Folge 18 g grosse, prismatische Kristalle aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther einen Schmelzpunkt von 80,5 - 81° aufwiesen. Es handelte sich folglich um nicht dehydratisiertes Diphenylmethylcarbinol (9%). Eine Redestillation ergab 101 g Diphenyläthylen, Sdp. 139-143°/11mmHg.

17. Methylencyclohexan<sup>64)</sup>

a) N,N-Dimethylcyclohexancarboxamid

128 g (1 Mol) Cyclohexancarbonsäure wurden unter Feuchtigkeitsausschluss mit 179 g (1,5 Mol) Thionylchlorid unter magnetischer Rührung während 1 Std. auf 150° gehalten. Das überschüssige Thionylchlorid wurde in zwei Malen mit je 200 ml zugefügtem Benzol abdestilliert. Das zurückbleibende Säurechlorid wurde langsam unter starkem Kühlen und Rühren zu einer Lösung von 135 g (3 Mol) wasserfreiem Dimethylamin in 150 ml Benzol getropft und über Nacht bei Raumtemperatur weiter reagieren gelassen. Nach Zugabe von 200 ml Wasser wurde die ölige Schicht abgetrennt, das Produkt mit Aether ausgezogen, gewaschen, getrocknet und über eine Kolonne destilliert, Sdp. 127-128°/15mmHg, Ausbeute 138 g (89% d.Th.),  $n_D^{25}$ : 1,4794 (Lit. Sdp. 120°/12mmHg,  $n_D^{25}$ : 1,4800, Ausbeute: 86-89%).

b) N,N-Dimethylcyclohexylmethylamin

Zu 30,5 g (0,81 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 400 ml Aether wurden 126,5 g (0,81 Mol) Carboxamid (a) in 300 ml Aether langsam zutropfen gelassen. Unter weiterem Rühren wurde 16 Std. unter Rückfluss erhitzt, das eisgekühlte Gemisch mit Wasser zersetzt und nach Zugabe von 700 ml 30%-iger Natronlauge der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach dem Ansäuern wurde das Destillat mit Aether gewaschen und bei 20mmHg auf dem Wasserbad eingengt. Zur gekühlten Lösung wurden 200 ml Wasser sowie 110 g Aetznatron gegeben und das ausgeschiedene Amin abgetrennt, getrocknet und destilliert, wobei 89 g (77% d.Th.) des Amins anfielen, Sdp. 58-60°/11mmHg,  $n_D^{25}$ : 1,4462 (Lit. Sdp. 76°/29mmHg,  $n_D^{25}$ : 1,4463, Ausbeute: 79-88%).

c) Methylencyclohexan

49,4 g (0,35 Mol) des Amins (b) wurden mit 39,5 g (0,35 Mol) Perhydrol und 45 ml Methanol versetzt. Nach 2 und 5 Std. wurden nochmals je 39,5 g Perhydrol zugefügt und die homogene Mischung 48 Std. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der Ueberschuss an Wasserstoffperoxyd wurde mit wenig Platinschwarz<sup>106)</sup> zerstört und darauf die Lösung im Hochvakuum (0,1mmHg) bei 60° eineengt bis das Aminoxyd-Hydrat sich als feste Masse ausschied. Durch Erhitzen auf 160° bei 11mmHg Druck wurde das Produkt innert 2 Std. zersetzt und der Kohlenwasserstoff in einem Kühlgefäß aufgefangen; mit Wasser und 10%-iger Salzsäure sowie 5%-iger Bikarbonatlösung wurde gewaschen und nach dem Filtrieren durch Glaswolle über Natrium an einer Kolonne destilliert, Sdp. 101-103°/730mmHg,  $n_D^{25}$ : 1,4473, Ausbeute: 27,6 g (81,5% d.Th.) (Lit. Sdp. 100-102°,  $n_D^{25}$ : 1,4474, Ausbeute: 79-88%).

C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> (96,17)	Ber. C	87,42	H	12,58
	Gef. C	87,65	H	12,50

106) R. FEULGEN, Ber.deutsch.chem.Ges. 54, 360 (1921)

## B. Polymerisationen

### 1. Massen- und Lösungspolymerisation

Die Polymerisationen wurden in Reagenzgläsern, die mit doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden konnten, durchgeführt. In den Bohrungen befanden sich ca. 4 cm lange Glasröhrchen, die an der Unterseite des Stopfens 2-3 mm hervorragten und an der Oberseite mit kurzen Gummischläuchen verbunden waren, die mittels Schlauchklemmen gasdicht abgeschlossen werden konnten.

In die sorgfältig getrockneten Gläser wurde der Katalysator eingefüllt, die Monomeren mit einer Pipette zugegeben und ihr Gewicht auf der Analysenwaage bestimmt. Nach 10-minütigem Spülen mit reinem Stickstoff wurden die Proben verschlossen in einem auf  $\pm 0,1^{\circ}$  thermostatierten Bad zur Polymerisation angesetzt. In einigen Versuchsreihen, bei denen die Monomeren z.T. in fester Form vorlagen, gab man vor dem Spülen mit Stickstoff die gewünschte Menge Lösungsmittel zu. Beim Arbeiten mit leichtflüchtigen Monomeren wurden diese in Ampullen stark abgekühlt und die Gläser unter Stickstoffatmosphäre zugeschmolzen.

Nach dem Öffnen der Proben wurde das Polymerisat mit Lösungsmittel herausgespült und in das 30 bis 60-fache Volumen Fällungsmittel unter starkem Rühren einlaufen gelassen. Als Fällungsmittel dienten vornehmlich Methanol, Hexan und Wasser; als Lösungsmittel Benzol, Chloroform und Dimethylformamid. Die Filtration der teilweise in nahezu gallertiger Form vorliegenden Niederschläge erfolgte mittels Glasfiltertiegel (1G4).

Zur Reinigung des Polymeren wurde dieses zwei-

bis dreimal umgefällt, wieder gelöst, Verunreinigungen abfiltriert und anschliessend entweder nochmals gefällt und getrocknet oder - wenn die Löslichkeit des Polymeren es gestattete - nach der Benzol-Gefriertechnik<sup>107)</sup> aufgearbeitet. Dazu wurde das Polymerisat im 10 bis 20-fachen Gewicht Benzol gelöst, die verwendeten Präparatgläser mit Transparentpapier zugedeckt und in Saugkolben gestellt. Nachdem die Lösung im Kältelabor bei  $-10^{\circ}$  eingefroren worden war, wurde das Benzol mit annähernd linearer Geschwindigkeit innert 2-4 Tagen bei einem Druck von ca. 1mmHg wegsublimiert. Bei Raumtemperatur wurde im Hochvakuum weitergetrocknet und zur völligen Entfernung niedermolekularer Bestandteile ein Tag bei höherer Temperatur, die aber mindestens  $10^{\circ}$  unterhalb der Sinterungstemperatur des Polymeren lag, zu Ende getrocknet. Diese Methode ergab sehr poröse, schwammartige, analysenreine Produkte.

Die in Benzol unlöslichen Polymeren wurden nach dem Umfällen 10 bis 14 Tage lang bei  $40 - 60^{\circ}$  im Hochvakuum getrocknet.

## 2. Emulsions-Polymerisation

### a) Apparatur

Die Versuche wurden alle in einem Glasautoklaven<sup>\*)</sup> von 1 Liter Inhalt durchgeführt. Das Druckgefäss war mit einem Magnetrührer (stufenlos regulierbare Tourenzahl) und einem zur Thermostatierung verwendbaren Wassermantel ausgerüstet; der Höchstdruck durfte 14 atü nicht übersteigen.

### b) Katalysatoren

Es wurden ausschliesslich wasserlösliche Peroxyde wie Wasserstoffperoxyd, Kalium- und Ammonium-

---

\*) Hersteller Ing.Büro SFS, Zürich

107) F.M. LEWIS & F.R. MAYO, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 17, 134 (1945)

persulfat verwendet. Als Zusätze dienten Natriumsulfit, Kaliumperoxomonosulfat und Natriumhydrogenkarbonat.

c) Emulgatoren

Folgende Emulgiermittel kamen zur Anwendung:

Amphoseife 18 (BASF, Ludwigshafen)

ca. 60%-ige Lösung von 2-Hydroxyoctadecylsulfonat; orange Flüssigkeit

Cyclanon WN doppelt konz. (BASF, Ludwigshafen)

Schwefelsäureester der Sperazetiölkohole, Dextrin und Tylose HBR;  
gelbe, in warmem Wasser gut lösl. Paste

Hostapon A (Farbwerke Höchst, Frankfurt-Höchst)

Natriumsalz der Oleylisäthionsäure;  
gelbliche Paste

Mersolat H (Farbenfabriken Bayer, Leverkusen)

Alkylsulfonat mit 14-16 C-Atomen;  
76%-ige, weisse Paste

Hydriosul CEN 45 (Hydrrior A.-G., Wettingen)

langkettiges Alkylsulfat  
weisse Kristalle

Nekanil O - Lösung (BASF, Ludwigshafen)

Kondensationsprodukt von Oleylalkohol  
mit ca. 20 Molen Aethylenoxyd;  
gelbe, klare Flüssigkeit

d) Durchführung der Versuche

In ca. 400 ml Wasser wurden 1-3 g Katalysator und 2-10 g Emulgator (+ ev. Zusätze) gelöst. Danach wurde das Monomerenmischung von total 100-175 g Gewicht zugegeben und der gewünschte pH eingestellt. Der verschlossene Autoklav wurde sodann mehrere Male evakuiert und mit reinem Stickstoff gespült. Zur Verhinderung von übermässiger Schaumbildung wurde

$\frac{1}{2}$  at Stickstoff aufgepresst.

Bei den Versuchen mit Vinylchlorid wurde das Gas direkt aus der Druckflasche ins Reaktionsgefäß gepresst; die eingesetzte Menge des kondensierten Gases wurde aus dem Gewichtsverlust der Bombe bestimmt.

Unter Rühren mit 500-1000 Touren pro Minute (zur Erhöhung der Rührwirkung wurde ein Brecher in die Flüssigkeit eingeführt) wurde der Inhalt auf die gewünschte Temperatur gebracht und während der bestimmten Zeit polymerisieren gelassen. Beim Arbeiten mit Vinylchlorid stieg der Druck bei 50° auf 6,5 atü und mit Vinylidenchlorid bei 30° auf 0,1 atü.

Nach dem Öffnen wurde die Emulsion mit gesättigter Kochsalz- oder Aluminiumsulfatlösung oder mit Methanol gebrochen, das Polymere abfiltriert und einige Male mit Wasser und Methanol bei 45-50° gewaschen. Das Aufarbeiten, Umfällen und Trocknen der zur Analyse bestimmten Proben erfolgte analog den im ersten Abschnitt dieses Kapitels beschriebenen Methoden.

### 3. Anionische Polymerisation

#### a) Katalysator

Zwei Liter Tetrahydrofuran wurden über Natrium getrocknet und destilliert bis nach Zugabe von wenig Naphtalin und Natrium/Kalium-Legierung eine bleibende, tiefgrüne Färbung eintrat, was die genügende Reinheit des Lösungsmittels anzeigte. (Na/K-Legierung wurde deshalb verwendet, weil sie flüssig ist und eine bequeme Handhabung erlaubt).

Aus der reinen Lösung wurden 250 ml Tetrahydrofuran in ein Abfüllgefäß destilliert, welches 10 g

Naphtalin enthielt und mit graduerter Ausflusskappillare mit Hahn versehen war. Nachdem das Gefäß gefüllt war, gab man mittels einer Pipette 8 ml Na/K - Legierung (geringer molarer Ueberschuss) hinzu, worauf sich momentan der dunkelgrüne Katalysatorkomplex bildete. Die Konzentration des Alkali-Naphtalin - Katalysators betrug somit  $0,31 \text{ mMol/cm}^3$ . Wegen der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Katalysators wurden sämtliche Operationen unter Stickstoff ausgeführt.

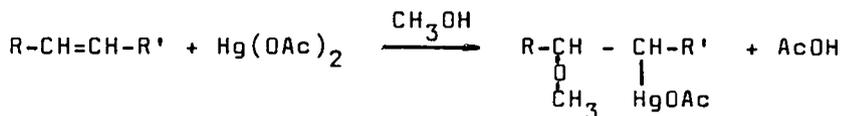
#### b) Ausführung der Versuche

In sorgfältig gereinigte und getrocknete Ampullen von  $20 \text{ cm}^3$  Inhalt, deren Hals zuvor etwas ausgezogen worden war, pipettierte man die Monomeren und bestimmte auf der Analysenwaage deren Gewichtsanteile. Unter Spülen mit Stickstoff wurde gerade soviel Katalysatorlösung zutropfen gelassen bis die grüne Farbe eben nicht mehr verschwand und sich der Komplex mit dem Olefin bildete, was meistens mit einem Farbumschlag nach braunrot verbunden war. In einigen Fällen wurde vor der Zugabe des Katalysators das Monomerenmischung mit 5 bis 10 ml absolutem Tetrahydrofuran verdünnt.

Nachdem die zugeschmolzenen Ampullen eine gewisse Zeit (2-49 Tage) bei einer bestimmten Temperatur ( $-10^{\circ}$ ,  $-40^{\circ}$  oder  $-80^{\circ}$ ) gehalten worden waren, wurden sie bei der entsprechenden Temperatur geöffnet und der Katalysator mit 2-3 Tropfen Methanol zerstört. Das Polymere wurde in ca. 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und durch Eintropfen in die stark bewegte, 30 bis 40-fache Menge Methanol ausgefällt, abfiltriert und gewaschen. Während das Polymerisat im Hochvakuum getrocknet und danach gewogen wurde, bestimmte man im Filtrat die Menge des nicht umgesetzten Olefins durch Titration.

c) Titration der Olefine

Nach MARTIN<sup>80)</sup> reagiert eine olefinische Doppelbindung mit Quecksilberacetat in Methanol. Es wird einerseits eine Methoxy-, andererseits eine Quecksilberacetatgruppe angelagert, wobei pro reagierende Doppelbindung ein Essigsäuremolekül freigesetzt wird:



Durch Zugabe eines Ueberschusses an Kochsalzlösung wird das nicht verbrauchte Quecksilberacetat ins Chlorid übergeführt, worauf die freie Essigsäure direkt mit Natronlauge titriert werden kann. Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz können gesteigert werden durch Erhöhung der Temperatur, einen Ueberschuss an Quecksilberacetat und Verwendung von Methanol, welches mit Natriumnitrat gesättigt ist.

Eigene Versuche ergaben nach 20-minütiger Reaktionszeit quantitativen Umsatz bei Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, bei Diphenyläthylen dagegen erst 20%. Durch Umsetzen bei relativ hoher Temperatur (45<sup>o</sup>) und längerer Reaktionsdauer traten durch Verdunsten von Essigsäure erhebliche Fehler auf. In Versuchsreihen mussten deshalb die optimalen Bedingungen für einen möglichst vollständigen Umsatz der Monomeren gesucht werden.

Das Ausfällen der in Tetrahydrofuran gelösten Polymeren erfolgte durch Methanol (mit Natriumnitrat gesättigt). Nach dem Abfiltrieren des Polymerisats wurde das Filtrat auf einen Liter ergänzt und von dieser Stammlösung Proben von 250 ml zur Titration verwendet. Zu dieser Probe wurden in einem Becherglas 4 g Quecksilberacetat gegeben und das Gemisch zugedeckt bei 20-45<sup>o</sup> während 1-16 Std. reagieren ge-

lassen. Hierauf wurden 70 ml, auf Phenolphthalein eingestellte, gesättigte Kochsalzlösung und 170 ml dest. Wasser zugegeben und die Lösung schliesslich mit 0,1-n. Natronlauge elektrometrisch titriert. Da Quecksilberacetat selbst geringe saure Eigenschaften besitzt und andererseits der verwendete Katalysator in Wasser alkalische Reaktion hervorruft, wurden stets Blindversuche angesetzt und die erhaltenen Resultate um die entsprechenden Blindwerte korrigiert.

#### 4. Kationische Polymerisation

##### a) Katalysator

Als Katalysator diente Bortrifluorid-äthylätherat\*) mit einem Gehalt von 48% Bortrifluorid.

##### b) Durchführung der Versuche

Das Monomere oder die Monomergemische wurden in Ampullen, welche mit Polyäthylenstopfen verschlossen werden konnten, hineinpipettiert, gewogen und anschliessend unter Umständen Lösungsmittel zugegeben. Die Lösungen wurden auf die Reaktionstemperatur gekühlt und nach ca.  $1\frac{1}{2}$  Std. die gewünschte Menge Katalysator plus ev. Cokatalysator zugefügt. In einigen Proben bildeten sich sofort weisse Schlieren von Polymerem, in andern Proben zeigte eine momentane Farbänderung die Bildung des Monomer-Kations an. Nachdem die Proben 1-6 Tage lang bei der Reaktionstemperatur ( $-10^{\circ}$ ,  $-40^{\circ}$  und  $-80^{\circ}$ ) belassen worden waren, erfolgte die Aufarbeitung durch Waschen mit Sodalösung, Neutralwaschen und ev. Trocknen. Die Proben 301-321 wurden in Methanol ausgefällt, das Polymere abfiltriert und im Filtrat das nicht umgesetzte Monomere titrimetrisch bestimmt (s. Abschnitt 3.). Die Versuche 331-336 wurden

---

\*) Fluka A.-G., Buchs SG

analog aufgearbeitet, während bei den Proben 341 - 345 und 401-412 nur das Lösungsmittel im Hochvakuum bei Zimmertemperatur entfernt wurde. Die Produkte der Versuche 351-355 wurden zur Trennung der niedermolekularen Polymeren fraktioniert.

#### 5. Zusammenstellung und Abkürzungen der Monomeren

Monomere, bei denen keine Lieferfirma angegeben ist, wurden selbst hergestellt, s. Kap. A.

AN	Acrylnitril (Lonza-Werke, Visp)
AVA	Aethylvinyläther (Fluka, Buchs SG)
DPA	Diphenyläthylen
MA	Acrylsäuremethylester (Lonza)
MCH	Methylencyclohexan
MMA	Methacrylsäuremethylester (Lonza)
$\alpha$ -MST	$\alpha$ -Methylstyrol
$\beta$ -MST	$\beta$ -Methylstyrol
PNA	Phenylnitroäthylen
2-PB	2-Phenylbuten-2
PTBAE	Phenyl-tetrahydrobenzoesäureäthylester
PTBN	Phenyl-tetrahydrobenzonitril
PTPAE	Phenyl-tetrahydrophthalsäureäthylester
PTPDN	Phenyl-tetrahydrophthalodinitril
PTPME	Phenyl-tetrahydrophthalsäuremethylester
ST	Styrol (BASF, Ludwigshafen)
TBN	Tetrahydrobenzonitril
TPAE	Tetrahydrophthalsäureäthylester
TPDN	Tetrahydrophthalodinitril
TPME	Tetrahydrophthalsäuremethylester
VAc	Vinylacetat (Lonza)
VC	Vinylchlorid (Lonza)
VdCl	Vinylidenchlorid (Fluka)

## 6. Reinigung der Monomeren

Die Aufarbeitung der Dienaddukte und Kohlenwasserstoffe, die im Laboratorium hergestellt wurden, wurde im betreffenden Kapitel besprochen.

Die Stabilisatoren der käuflichen Monomeren wurden wie folgt entfernt:

- Acrylester:     Rektifizieren über Kupferspänen  
ST, AN, VAc:    Ausschütteln mit 7%-iger Natronlauge,  
                  Neutralwaschen, Trocknen und Rektifizieren.  
VdCl:           Waschen mit 5%-iger Bikarbonatlösung,  
                  Wasser, Trocknen und Destillieren.  
AVA:            Mehrmaliges Waschen mit Wasser, Trocknen  
                  und Rektifizieren über Aetzkali.  
VC:             Verwendung ohne spezielle Reinigung  
                  direkt aus der Druckflasche.

## VI. ZUSAMMENFASSUNG

Eine Anzahl Dienaddukte wurde mit verschiedenen bekannten Monomeren copolymerisiert und dabei festgestellt, dass diese Addukte nach dem Radikalmechanismus in Masse, Lösung und Emulsion eine sehr geringe Tendenz zur Copolymerisation aufweisen. Auf Grund der Mikroanalysen der Polymeren liessen sich relativ kleine Copolymerisationsparameter berechnen. Es konnte aber gezeigt werden, dass vornehmlich nicht das Dienaddukt einpolymerisiert, sondern vielmehr Lösungs- und Fällungsmittel inkludiert werden, welche die Analysenresultate entsprechend verfälschen. Eine exakte Bestimmung der Copolymerisationsparameter kann deshalb bei Monomeren mit derart geringen Aktivitäten der Doppelbindung nur durch Arbeiten mit radioaktiv markierten Dienaddukten erfolgen.

Es wurde gefunden, dass die verwendeten Dienaddukte in den meisten Fällen auf die Polymerisation der Comonomeren in Masse wie auch in Emulsion stark verzögernd wirken.

Die geringe Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung im Cyclohexenring beruht offensichtlich auf sterischer Hinderung durch die den Ring bildenden Methylengruppen und weniger auf der mangelnden Resonanzstabilisierung der Doppelbindung durch geeignete Substituenten.

Die Resonanzstabilisierung durch eine Phenylgruppe an der Doppelbindung bewirkt keine Erhöhung der Copolymerisationsfähigkeit.

Um die entsprechenden Versuche zu ermöglichen, wurden Monomere durch Diensynthesen mit 2-Phenylbutadien hergestellt und dabei verschiedene neue Verbindungen erhalten.

Da der sterische Effekt bei ionischer Polymerisation von geringerer Bedeutung ist, wurden Polymerisations- und Copolymerisationsversuche mit verschiedenen, ihrem Aufbau den Dienaddukten ähnlichen Olefinen nach dem Ionen-Mechanismus durchgeführt.

Die mit dem SZWARC-Katalysator anionisch ausgelösten Polymerisationen ergaben ausser bei Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Phenylnitroäthylen keine ausfällbaren Polymeren. Die Bildung von Di- oder Trimeren konnte wegen der Unzulänglichkeit der Doppelbindungs-Bestimmungsmethode nach MARTIN nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die mit den gleichen Olefinen kationisch katalysierten Polymerisationsversuche führten ausser bei Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol in allen Fällen zu niedermolekularen Produkten.

Während die Olefine mit  $\alpha$ -Methylstyrol keine Copolymerisate bilden, ergaben die Copolymerisationsversuche mit Aethylvinyläther niedermolekulare Oele und Harze mit teilweise beachtlichen Gehalten an Olefinen.

## LEBENS LAUF

Als Sohn des Ernst Niklaus und der Klara, geb. Wetersmüller, wurde ich am 15. Mai 1933 in Aarau geboren.

In Rohr AG besuchte ich 5 Jahre die Primar- und in Aarau 4 Jahre die Bezirksschule. Nach 3 1/2 Jahren Oberrealschule in Aarau, die ich im Herbst 1952 mit der Maturität Typus C abschloss, begann ich mit dem Chemiestudium an der Eidg. Technischen Hochschule und erlangte nach einem einjährigen, durch Militärdienst bedingten Unterbruch der Studien, im Sommer 1957 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seit-her war ich als Assistent bei Herrn Prof. Dr. H. Hopff tätig, unter dessen Leitung ich die vorliegende Promotionsarbeit ausführte.