

Die Beschleunigung der Polymerisation ungesättigter Verbindungen mit Hilfe von Redoxsystemen

Von Prof. Dr. W. KERN, Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz¹⁾.

Die Polymerisation ungesättigter Verbindungen kann u. a. durch Peroxyde ausgelöst werden. Zusatz von Reduktionsmitteln wirkt beschleunigend, wie vor etwa 10 Jahren zuerst in Deutschland gefunden wurde. Dieses Redox-Polymerisationsverfahren ist von großer wissenschaftlicher und technischer Bedeutung.

Es soll hier nicht versucht werden, einen Überblick²⁾ über die bisher bekannten Polymerisationen, die durch Redoxsysteme ausgelöst werden, zu geben. Vielmehr soll der Stand des Problems aufgezeigt werden³⁾. Wir werden deshalb zunächst

I. Die Elementarvorgänge bei der Polymerisation ungesättigter Verbindungen

betrachten. Bei allen Polymerisationen unterscheidet man Primärakt, Kettenwachstum, Abbruch. Man kennt ferner zwei grundverschiedene Polymerisationsmechanismen:

a) Polymerisation über Radikale.

Bei der Primärreaktion entstehen Radikale; das Kettenwachstum erfolgt über Radikale (Makroradikale); Wanderung einer freien Valenz am Kettenende. Der Kettenabbruch beseitigt Radikale. Beispiele: Peroxydische Polymerisation und Redoxpolymerisation von Styrol.

b) Polymerisation über Ionen oder Kryptionen.

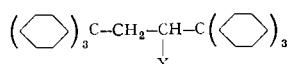
Beim Primärakt erfolgt die Bildung von Ionen oder zumindest eine starke Polarisation der Doppelbindung. Das Kettenwachstum geht über Ionen, oder am Kettenende wandert eine polarisierte Bindung⁴⁾. Der Kettenabbruch beseitigt den ionalen oder polarisierten Zustand. Beispiele: Polymerisation mit Säurehalogeniden (Isobutlen, Tetrahydrofuran); Polymerisation des Cyansorbinsäureesters.

c) Polymerisation mit Alkalimetallen soll hier nicht betrachtet werden.

Die Mechanismen a und b unterscheiden sich grundsätzlich. Sie stehen ohne Übergang nebeneinander. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, sie unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zu betrachten. Insbesondere war lange Zeit die Formulierung der peroxydischen Polymerisation umstritten, mit der wir uns vor allem beschäftigen wollen.

1. Die Auslösung der Polymerisation mit Radikalen

Beobachtungen über die Auslösung der Polymerisation mit Radikalen wurden von verschiedenen Seiten vor längerer Zeit gemacht. Eindeutige Ergebnisse erhielten Schulz und Wittig⁵⁾ beim Styrol und Methacrylester mit Diphenylcyanmethyl; dieses Radikal löst die Polymerisation der beiden Monomeren aus. Leider ist das Radikal nicht sehr reaktionsfähig. Geeigneter, wenn auch experimentell schwieriger zu handhaben, wäre das Triphenylmethyl oder noch besser halogensubstituierte Triphenylmethyle; bei diesen würde man den Einbau, der ja nach dem Radikalmechanismus erwartet werden muß, analytisch leicht feststellen können und so zu einer Molekельgrößenbestimmung gelangen. Marvel⁶⁾ erhielt aus etwa molekularen Mengen Triphenylmethyl und Styrol bzw. Vinylacetat das zu erwartende „Polymerisat“ mit dem Polymerisationsgrad 1:



Die Auslösung der Polymerisation mit Radikalen gibt uns die Berechtigung, für andere Polymerisationen einen Radikalkettenmechanismus zu diskutieren.

¹⁾ Nach Vorträgen bei der Tagung der Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ der GDCh am 19. 10. 1948 in Leverkusen, ferner in chemischen Kolloquien der Univ. Freiburg i. Br. und Mainz.

²⁾ W. Kern, diese Ztschr. 59, 168 [1947]; Makromol. Chem. 1, 199, 209, 229, 249 [1947]; 2, 48, 63 [1948]; W. Becker u. H. Logemann, Makromol. Chem. 3, 31 [1949]; R. G. R. Bacon, Trans. Faraday Soc. 42, 140 [1946]; J. H. Baxendale, G. Evans, u. G. S. Park, ebenda 42, 155 [1946]; L. B. Morgan, ebenda 42, 169 [1946]; C. S. Marvel, J. Polymer. Sci. 3, 128, 181, 433 u. a. [1948]; D. Josefowitz u. H. Mark, Polymer. Bull. 1, 140 [1945]; W. P. Hohenstein u. H. Mark, J. Polymer. Sci. 1, 549 [1946]; J. M. Kolthoff u. W. J. Dale, ebenda 3, 400 [1948]. Die ersten Veröffentlichungen erfolgten in zahlreichen Patentanmeldungen und Patenten deutschen, englischen und amerikanischen Ursprungs.

³⁾ Die ausländischen Arbeiten sind dem Verf. größtenteils erst im Laufe des Jahres 1948 zugänglich geworden.

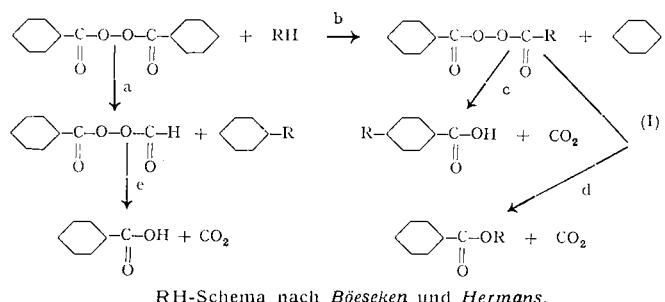
⁴⁾ B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Enke, Stuttgart [1938], 107. Naturwiss. 27, 387 [1939]; G. V. Schulz, ebenda 27, 659 [1939]; Z. Elektrochem. 47, 265 [1941].

⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. 67, 1855 [1945].

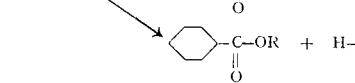
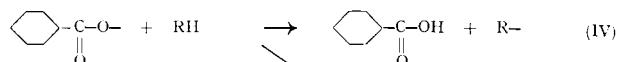
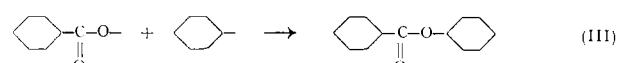
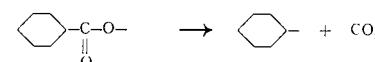
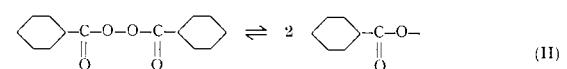
2. Die Auslösung der Polymerisation mit Peroxyden

Die Auslösung der Polymerisation mit Hilfe von Peroxyden muß durch eine Reaktion der Peroxyde verursacht sein. Eine rein katalytische Wirkung⁷⁾ ist nicht anzunehmen⁸⁾.

a) Der Zerfall von organischen Peroxyden in Lösungsmitteln, der von mehreren Arbeitskreisen intensiv bearbeitet wurde, kann deshalb Aufschluß über den peroxydischen Primärakt geben. Von Böeseken und Hermans⁹⁾ wurde das sogenannte RH-Schema, das keine Radikale annimmt und den analytischen Befunden gerecht wird, aufgestellt.

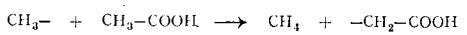
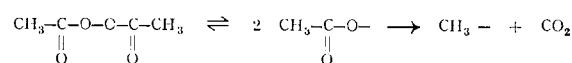


Schwer verständlich ist allerdings die geforderte Bildung gemischter Peroxyde aus z. B. Benzoylperoxyd und dem Lösungsmittel RH. Die Leistungen dieses Schemas waren aber immerhin so gut, daß sich auch Wieland¹⁰⁾ und seine Schule ihm anschlossen. Hey und Waters¹¹⁾ zeigten später, daß auch die Annahme eines Radikalzerfalls und der sich anschließenden Folgereaktionen die Versuchsergebnisse interpretieren kann.



Radikalzerfall der Peroxyde nach Hey und Waters.

Diese Ansicht wird heute wohl allgemein anerkannt. Einen Beweis für den Zerfall von Peroxyden in Radikale sieht Waters¹²⁾ z. B. in der Oxydation von Essigsäure mit Acetylperoxyd zu Bernsteinsäure, die von Kharasch¹³⁾ beobachtet und eingehend untersucht wurde:



Bernsteinsäure

⁷⁾ J. W. Breitenbach in G. M. Schwab: Handbuch der Katalyse, Bd. 7, S. 304.

⁸⁾ W. Kern, Makromol. Chem. 1, 245 [1947].

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 519, 123 [1935]; Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54, 760 [1935].

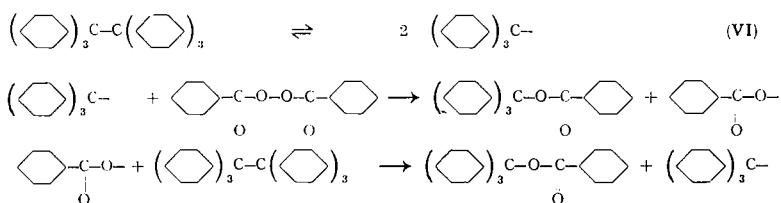
¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 480, 157 [1930]; 513, 93 [1934].

¹¹⁾ Nature [London] 140, 934 [1943].

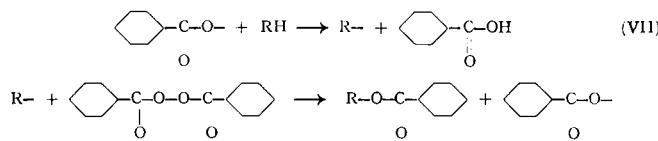
¹²⁾ Trans. Faraday Soc. 42, 184 [1946].

¹³⁾ J. Org. Chemistry 10, 386 [1945].

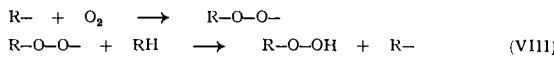
Wieland und Indest¹⁴⁾, ferner Nozaki und Bartlett¹⁵⁾ zeigten, daß Radikale wie Triphenylmethyl die Zersetzung von Benzoylperoxyd katalysieren, wobei sich Triphenylmethylbenzoat bildet.



Bartlett¹⁵⁾ und Horner¹⁶⁾ haben hierfür einen Kettenmechanismus vorgeschlagen; in Übereinstimmung hiermit beobachtete Horner¹⁷⁾, daß Peroxyde, die sich schon bei niedriger Temperatur zersetzen, reaktionsträgere Peroxyde in ihrem Zerfall mitreißen. Nozaki und Bartlett¹⁵⁾ sowie Cass¹⁸⁾ zeigten ferner, daß die Zersetzung von Benzoylperoxyd durch molekularen Sauerstoff, Hydrochinon bzw. Pikrinsäure hemmbar ist, ein sicheres Merkmal einer Kettenreaktion. Weiterhin hat sich ergeben, daß die Zersetzung eines Peroxyds stark vom Lösungsmittel abhängt (Nozaki und Bartlett, Cass). Die Beständigkeit der Lösungsmittel gegen Peroxyde nimmt in der Reihe: hochhalogenierte Lösungsmittel, Aromaten, Aliphaten, Äther, Alkohol, Ester, Säuren, Amine ab. In Äther ist die Zersetzung wesentlich schneller als in Benzol. Nur dieser beschleunigte Anteil des Peroxydzerfalls kann durch molekularen Sauerstoff inhibiert werden; ebenso wird er durch polymerisierbare ungesättigte Verbindungen (z. B. Styrol) herabgesetzt. Man muß also zwischen dem primären Peroxydzerfall (Formel II), bei dem Radikale entstehen, und der anschließenden Kettenreaktion, bei der das Lösungsmittel eingreift, unterscheiden:

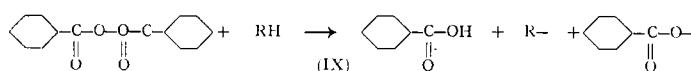


Diese Kettenreaktion kann durch O_2 (aber auch durch ungesättigte Verbindungen) abgebrochen werden:



In beiden Fällen entstehen Radikale, die schneller anderweitig als mit Peroxydmolekülen reagieren.

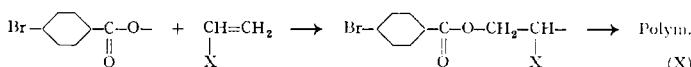
Unvollständig geklärt ist noch der Primärakt des Peroxydzerfalls, der meist als monomolekular angesehen wird (Formel II); man kann ihn aber auch als pseudomonomolekular auffassen¹⁹⁾, als eine Reaktion des Peroxyds mit dem Lösungsmittel oder mit der ungesättigten Verbindung:



Dadurch ergibt sich ein klarer Zusammenhang mit anderen Oxydoreduktionen und insbesondere mit der Redoxpolymerisation, wie wir dies später sehen werden.

b) Der Einbau peroxydischer Katalysatoren bei der Polymerisation

geschieht beim Primärakt:



Der Nachweis erfolgte beim Styrol, Vinylacetat und Methacrylester mit Brombenzoylperoxyd (Kern²⁰), Price²¹, Bartlett²²), beim Äthylen mit Persulfat (Hopff²³), beim Vinylchlorid

¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 532, 179 [1937]; 551, 249 [1942].

¹⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. 68, 1686 [1946].

¹⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 559, 48 [1947].

¹⁷⁾ Diese Ztschr. 60, 246 [1948].

¹⁸⁾ J. Amer. Chem. Soc. 68, 1976 [1946].

¹⁹⁾ W. Kern, Makromol. Chem. 1, 229 [1947].

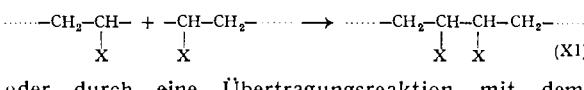
²⁰⁾ J. prakt. Chem. 161, 81, 289 [1942]; Makromol. Chem. 2, 127 [1948]; H. Kämmerer, Dissert. Freiburg i. Brg. 1941.

²¹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 64, 1103 [1942]; Ch. C. Price u. B. E. Tate, ebenda 65, 517 [1943].

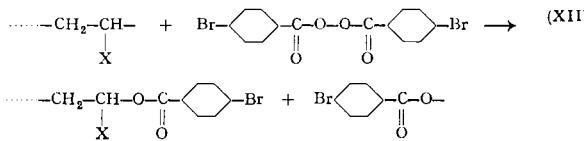
²²⁾ Ebenda 65, 543 [1943].

²³⁾ Kunststoffe 37, 31 [1947].

mit Persulfat (Jakobi²⁴)), beim Styrol mit Acetyl salicylsäureperoxyd (Horner¹⁶)). Das Ende des Kettenwachstums erfolgt durch Rekombination wachsender Ketten (Schulz²⁵):



oder durch eine Übertragungsreaktion mit dem Peroxyd (Horner¹⁶):



Diese Frage wird sich wohl kinetisch entscheiden lassen.

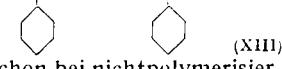
Bartlett und Cohen²² zeigten, daß Estergruppen, die aus dem Peroxyd entstanden sind, durch Verseifen in alkalischer Medium abgespalten werden können. Die nicht abspaltbaren Endgruppen werden als Bromphenyl-Gruppen gedeutet; sie entstehen durch vorhergehende CO_2 -Abspaltung der primären Brombenzoylradikale (Formel II).

Weiteren Aufschluß kann man erwarten durch Untersuchung der c) Reaktion von Peroxyden mit nichtpolymerisierbaren ungesättigten Verbindungen.

Bei solchen Verbindungen – hierher gehören die symmetrischen Disubstitutionsprodukte des Äthylens²⁶), z. B. Stilben, Cyclohexen, Crotonsäure – können sich unter den Bedingungen der Polymerisation die Reaktionsschritte des Primäraktes abspielen; die Wachstumsreaktion bleibt aber aus, und es erfolgt sofort der Kettenabbruch. Perret²⁷ hat gezeigt, daß Benzoylperoxyd sich an die Doppelbindung des Stilbens bei Gegenwart von Jod leicht addiert; es entsteht Stilbendiol-dibenzoat. Man könnte annehmen, daß sich hierbei ähnliche Vorgänge wie bei der Polymerisation abgespielt haben, mit Ausnahme der Wachstumsreaktion; doch ist die Analogie wegen des Zusatzes von Jod nicht eindeutig. Untersuchungen von Farmer²⁸ und Hermans^{28a} am Cyclohexen (und Cyclohexan) zeigen, daß in diesem Falle die Dinge recht kompliziert liegen. Benzoylperoxyd reagiert mit Cyclohexan unter Bildung von Benzol, Phenylcyclohexan, Benzoesäure, o- und p-Cyclohexylbenzoësäure. Beim Cyclohexen erfolgt zuerst Addition eines Phenyl- oder Perbenzoyl-Radikales an Cyclohexen oder Substitution in α -Stellung; die dabei entstehenden Radikale lagern Cyclohexen an. Diese lineare Polymerisation wird aber sehr schnell abgebrochen durch eine Reaktion, bei der ein Radikal eines der H-Atome in α - (oder β)-Stellung zur Doppelbindung substituiert. Durch Untersuchungen an geeigneteren ungesättigten Verbindungen kann hier noch weiterer Aufschluß erwartet werden.

3. Die Inhibition durch molekularen Sauerstoff

C-Radikale reagieren mit molekularem Sauerstoff, wie das Beispiel des Triphenylmethyls zeigt. Molekularer Sauerstoff inhibiert die Polymerisation, indem er sich an die wachsenden Ketten anlagert²⁹). Diese Inhibition ist ein klarer Beweis für die C-Radikalnatur der wachsenden Ketten. Die bei dieser Anlagerung entstehenden Sauerstoffradikale sind reaktionsträger als die C-Radikale; sie dehydrieren einen Wasserstoffdonator und bilden Hydroperoxyde oder lagern eine weitere Molekül der ungesättigten Verbindung an. Die neu entstehenden C-Radikale reagieren wieder mit molekularem Sauerstoff, usw. Kolthoff³⁰) konnte zeigen, daß Styrol mit molekularem Sauerstoff ein polymeres Peroxyd $\dots-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{O}-\dots$ bildet, wie man dies hier nach erwarten muß:



Ähnliche polymere Peroxyde sind schon bei nichtpolymerisierbaren, ungesättigten Verbindungen von Staudinger³¹), z. B. beim

²⁴⁾ Versuche IG-Werk Schkopau.

²⁵⁾ Z. physikal. Chem. (B) 39, 246 [1938].

²⁶⁾ Die Mischpolymerisation mit Vinyl- oder Vinyliden-Verbindungen bleibt hier außer Betracht.

²⁷⁾ Helv. chim. acta 28, 558 [1945].

²⁸⁾ J. Chem. Soc. [London] 1942, 513. ^{28a)} J. Polym. Sci. 1, 407 [1946].

²⁹⁾ C. E. Barnes, J. Amer. Chem. Soc. 67, 217 [1945]; W. Kern, Makromol. Chem. 1, 199 [1947].

³⁰⁾ J. Amer. Chem. Soc. 69, 441 [1947]; F. A. Bovey u. J. M. Kolthoff, ebenda 69, 2143 [1947].

³¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1078 [1925].

Diphenyläthylen, von *Farmer*³²⁾ beim α -Terpinen beobachtet worden. Man kann die Bildung solcher polymerer Peroxyde als Mischpolymerisation³³⁾ ähnlich der mit Maleinsäureanhydrid auffassen. Sie verdanken ihre Entstehung der bevorzugten Addition von Sauerstoff an C-Radikale. Die sehr langsame Bildung der Sauerstoff-Mischpolymerivate wird durch die geringe Reaktionsfähigkeit der O-Radikale mit Styrol verursacht. Die inhibierende Wirkung des Sauerstoffs auf die Styrolpolymerisation ist dadurch verständlich. Der thermische Zerfall solcher polymerer Peroxyde entspricht übrigens dem analogen Zerfall der Dekalinhydroperoxyde nach *Criegee*³³⁾ und durch Autoxydation erhaltenen Peroxyde von *Wittig*³⁴⁾; es bildet sich Benzaldehyd und Formaldehyd.

Es ist besonders interessant, daß Polymerisationen, von denen man einen Kryptionenmechanismus annimmt, durch Sauerstoff nicht gehemmt werden. Dies beobachteten *Evans* und *Polanyi*³⁵⁾ bei der Polymerisation von Isobutylen mit BF_3 bei tiefen Temperaturen.

II. Die Redoxpolymerisation

1. Grundtatsachen

Die peroxydische Polymerisation wird durch Zusatz von Reduktionsmitteln beschleunigt. Dieser Effekt wurde in Deutschland schon vor 10 Jahren von *Pata*³⁶⁾ in Höchst in einem speziellen Falle und von *Logemann*³⁷⁾ in Leverkusen in umfassender Allgemeingültigkeit aufgefunden und in verschiedenen Laboratorien der ehemaligen IG intensiv bearbeitet³⁸⁾. Im Laufe des vergangenen Krieges hat *Bacon*³⁹⁾ in einem Laboratorium der ICI ähnliche Beobachtungen gemacht; auch in England wurde das Arbeitsgebiet eingehend bearbeitet⁴⁰⁾. Sowohl in Deutschland als auch in England sind die ersten Beobachtungen zufälliger Natur gewesen.

Oxydoreduktionen katalysieren die Polymerisation. Als Oxydationsmittel und Reduktionsmittel sind insbesondere die Verbindungen der Tabelle 1 brauchbar. Reduktionsmittel, die als Polymerisationsverzögerer bekannt sind, wie z. B. Hydrochinon, sind im allgemeinen nicht brauchbar.

Oxydationsmittel	Reduktionsmittel
Wasserstoffsuperoxyd	Sulfit
Persulfate	Hydrosulfit und Derivate
Peroxyde wie Benzoylperoxyd	Thiosulfat
Chlorate	Mercaptane
Molekularer Sauerstoff (in kleinen Mengen)	Hydrazin und Derivate
	Endiole (Zucker)
	Fe^{2+} (-Pyrophosphat)

Tabelle 1
Komponenten von Redoxsystemen

Sowohl für die Kombination von Oxydationsmittel und Reduktionsmittel als auch für die Wirksamkeit eines Redoxsystems bei einer speziellen ungesättigten Verbindung wurden noch keine allgemeinen Gesichtspunkte erkannt. Man weiß aber, daß nicht jedes System für jede ungesättigte Verbindung geeignet ist, und daß es einer sorgsamen Abstimmung der Komponenten bedarf, um eine optimale Wirkung zu erzielen.

2. Der Mechanismus der Redoxpolymerisation

Wie ist die Beschleunigung des Primäraktes mit Redoxsystemen zu deuten? Offenbar müssen auch hier Radikale gebildet werden. Für Redoxreaktionen werden seit *Haber* und *Willstätter*⁴¹⁾ Radikalkettenmechanismen diskutiert. Besonders konsequent führen dies in neuerer Zeit *Waters*⁴²⁾ und *Weiß*⁴³⁾ in England und *Ziegler*⁴⁴⁾ und *Wittig*⁴⁵⁾ in Deutschland durch.

³²⁾ Trans. Faraday Soc. 42, 228 [1946].

³³⁾ Liebigs Ann. Chem. 560, 127 [1948].

³⁴⁾ Ebenda 558, 201 [1947].

³⁵⁾ J. Chem. Soc. [London] 1947, 252, 257; Nature [London] 160, 869 [1947].

³⁶⁾ DRP.-Anmeldung J. 61252 (1938).

³⁷⁾ DRP.-Anmeldung J. 64104 (1939), *W. Becker u. H. Logemann*, Makromol. Chem. 3, 31 [1949].

³⁸⁾ *W. Kern*, Makromol. Chem. 1, 199, 209, 229, 249 [1947]; 2, 48, 63 [1948].

³⁹⁾ Trans. Faraday Soc. 42, 140 [1946].

⁴⁰⁾ *J. H. Baxendale, M. G. Evans u. G. S. Park*, ebenda 42, 155 [1946]; *L. B. Morgan*, Trans. Faraday Soc. 42, 169 [1946].

⁴¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2844 [1931].

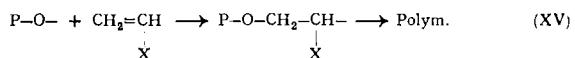
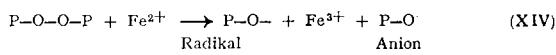
⁴²⁾ Trans. Faraday Soc. 42, 184 [1946].

⁴³⁾ Ebenda 42, 116 [1946].

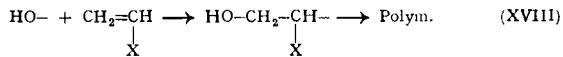
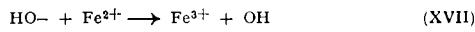
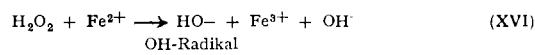
⁴⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 504, 162 [1933]; 551, 213 [1942].

⁴⁵⁾ Ebenda 558, 201 [1947].

Für ein einfaches Redoxsystem: Benzoylperoxyd- Fe^{2+} -Pyrophosphat, das z. B. die Emulsionspolymerisation von Butadien-Styrol sehr stark beschleunigt, habe ich 1943 folgenden Mechanismus aufgestellt⁴⁶⁾:

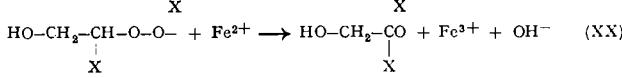
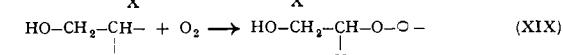
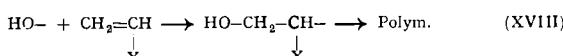


Damals konnte gezeigt werden, daß entsprechend dieser Formulierung bei der Umsetzung von Benzoylperoxyd mit 2-wertigem Fe bei Gegenwart von polymerisierbaren Verbindungen (Butadien-Styrol) optimale Polymerisationszeiten erreicht werden, wenn auf ein Mol Peroxyd ein Mol 2-wertiges Fe-Salz angewandt wird. Eine eindeutige Bestätigung dieses Mechanismus wurde – unabhängig von uns – von *Baxendale, Evans und Park*⁴⁷⁾ erbracht und auf der Tagung der Faraday Society 1945 vorgetragen. Auch die englischen Autoren fußen auf den Arbeiten von *Haber, Willstätter und Weiß*. Ihre Formulierung für das System H_2O_2 , Fe^{2+} und Acrylnitril lautet:



Danach bildet sich aus H_2O_2 und Fe^{2+} das OH-Radikal, das entweder weiteres Fe^{2+} oxydiert oder die Polymerisation auslöst. In Abwesenheit einer ungesättigten Verbindung werden alle OH-Radikale durch Reaktion XVII, also bei der Bildung von Fe^{3+} , verbraucht. Ist monomeres Acrylnitril in genügender Menge anwesend, so wird auf ein Mol H_2O_2 nur ein Mol Fe^{2+} verbraucht, d. h. alle gebildeten OH-Radikale lösen Polymerisationsketten aus; Acrylnitril fängt alle entstehenden OH-Radikale ab.

Molekularer Sauerstoff inhibiert auch die redox-katalysierte Polymerisation. Dabei wird O_2 verbraucht, aber nur, wenn gleichzeitig H_2O_2 , Fe^{2+} und eine monomere Verbindung vorhanden sind; d. h. der molekulare Sauerstoff greift erst in die Reaktion ein, wenn das OH-Radikal sich an das Monomere anlagert, sich also ein C-Radikal gebildet hat. Außerdem wird in solchen Fällen wesentlich mehr Fe^{2+} verbraucht (wahrscheinlich beim Kettenabbruch), entsprechend den folgenden Gleichungen⁴⁷⁾:



An dieser Stelle muß ich nochmals auf die peroxydische Polymerisation zurückkommen. Es ist nicht möglich, die Redoxkatalyse auf der Grundlage eines monomolekularen Peroxydzerfalls zu formulieren. Denn dann wäre die Beschleunigung durch das Reduktionsmittel nicht verständlich; man muß schon eine Reaktion des Peroxyds mit dem Reduktionsmittel annehmen. Es ist aber möglich, die peroxydische Polymerisation als Redoxkatalyse aufzufassen. Das Peroxyd zerfällt nicht monomolekular, sondern reagiert mit der monomeren Verbindung oder dem Lösungsmittel, wobei polymerisationsauslösende Radikale in einer pseudomonomolekularen Reaktion gebildet werden.

So einfach und klar der Mechanismus der Redoxkatalyse erscheint, so muß doch auf Beobachtungen hingewiesen werden, die mit diesem Mechanismus nicht ohne weiteres erklärt werden können. Die Trägheit vieler Redoxsysteme kann durch Zugeben von Fe-Salzen in einer Form, die für das Oxydationsmittel leicht oxydabel und für das Reduktionsmittel leicht reduzierbar ist, überwunden werden. Man hat dann eine eindeutige Übertragungskatalyse vorliegen. Katalytisch wirksam sind aber außer Fe auch andere Metalle wie Pb, Co, Mn, aber auch Metalle, die nicht in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, wie Zn und Al. Hier kann nur eine gründliche Untersuchung der Redoxreaktion an sich weiteren Aufschluß bringen.

⁴⁶⁾ *W. Kern*, Makromol. Chem. 1, 222 [1947].

⁴⁷⁾ Trans. Faraday Soc. 42, 155 [1946].

3. Technische Ergebnisse der Redoxpolymerisation

Es soll nun noch kurz gezeigt werden, was bei Polymerisationen mit Redoxsystemen bisher erreicht wurde. Tabelle 2 zeigt das Ausmaß der mit verschiedenen Systemen erreichten Beschleunigung der Emulsionspolymerisation von Butadien-Styrol.

Wässrige Phase	Oxydationsmittel	Reduktionsmittel	Polym. Zeit in Stunden
alkalisch	Ammonopersulfat	—	40
„	Benzoylperoxyd	—	80
„	Benzoylperoxyd	Dioxyacetone	6
„	Benzoylperoxyd	Dioxyacetone- Fe^{2+}	1,5
„	O_2	Dioxyacetone	20
„	O_2	Dioxyacetone- Fe^{2+}	2,5
sauer	Ammonopersulfat	—	25
„	O_2	Paraffinsulfonat ⁴⁸⁾	1

Tabelle 2

Emulsionsmischpolymerisation von Buna S bei 40°, Umsatz 60%

Aber allein die sehr großen Beschleunigungseffekte würden die Bedeutung, die man diesen Ergebnissen beimessen muß, nicht rechtfertigen. Entscheidend ist die Möglichkeit, nunmehr bei wesentlich tieferen Temperaturen in technisch tragbaren Zeiten polymerisieren zu können und dabei Polymerivate mit wesentlich verbesserten Eigenschaften zu erhalten. Dies soll am Beispiel des Buna-S gezeigt werden; die Versuchsergebnisse stammen aus dem Jahre 1942. Auf entsprechende Untersuchungen

Temp. °C	Zeit h	Polymerisation		Defo-Härte		Belastg. 300 % kg/cm²	Reißfestigk. kg/cm²	Reiß- Dennung	Rückprall- elastizität	Härte
		Umsatz %	Rohfell	Mischg.						
5	47	52	6250	5300	40	315	658	55	68	
20	10	62	6050	9550	140	236	422	55	74	
40	2,25	63	6000	12000	97	145	405	54	72	
Buna S (40°)	40	60	6000	10000	100	220	500	55	72	

Tabelle 3

Gummitechnische Werte von Tief temperatur-Buna S (Laufflächenmischung)

⁴⁸⁾ Dieses Beschleunigungssystem wurde von W. Becker, F. Garten, H. Logemann u. H. Murke in Leverkusen aufgefunden und eingehend bearbeitet.

von W. Becker und H. Logemann⁴⁹⁾ sei ausdrücklich hingewiesen. In Tabelle 3 sind einige gummitechnische Werte einer Laufflächenmischung von Buna-S-Polymeraten, die mit dem Redoxsystem Benzoylperoxyd- Fe^{2+} -pyrophosphat-Dioxyacetone erhalten wurden, im Vergleich zu gewöhnlichem Buna-S, zusammengefaßt.

Bei 5° werden Polymerate erhalten, die wesentlich günstiger verarbeitbar sind als der übliche Buna-S; die Defo-Härte der Mischung ist niedriger als die des Rohfelles; es tritt also ein Mastikationseffekt ein, der allerdings noch nicht mit demjenigen des Naturkautschuks verglichen werden kann. Modul, Reißfestigkeit, Reißdehnung und Härte liegen sehr günstig und erreichen die Werte des Naturkautschuks. Die Kerzhäufigkeit und andere Prüfwerte liegen aber noch beträchtlich unter dem Niveau des Naturkautschuks.

In USA wurde die Bedeutung dieser Verfahren 1945 sofort erkannt, und dies umso mehr, als dort in ähnlicher Richtung gearbeitet worden war, wie wir aus neueren Veröffentlichungen⁵⁰⁾ wissen. Schon Anfang 1946 wurden Versuchsanlagen in Betrieb genommen. Seit Februar 1948 wird in mehreren Großanlagen die Tief temperaturpolymerisation durchgeführt; als Redoxsystem dient Cumolhydroperoxyd- Fe^{2+} -pyrophosphat-Invertzucker⁵¹⁾. In vielen Laboratorien werden die neuen Verfahren intensiv bearbeitet, wovon laufend Veröffentlichungen Kenntnis geben.

In Deutschland ist die erste Kautschuksynthese wissenschaftlich und technisch durchgeführt worden. Auch die neuen Polymerisationsverfahren wurden zuerst in Deutschland aufgefunden.

Es sei deshalb der Hoffnung Ausdruck gegeben, daß in Deutschland über den synthetischen Kautschuk nicht nur weiterhin gearbeitet werden darf, sondern auch die erarbeiteten Ergebnisse technisch ausgenutzt werden können.

Eingeg. am 11. Dezember 1948 [A 182]

⁴⁹⁾ H. Logemann: Vortrag auf d. Tagung d. Fachgruppe für Kunststoffe u. Kautschuk in Leverkusen am 19. 10. 1948. Vgl. auch DRP.-Ann. J. 69960, 1941 (Erf. Becker u. Dennstedt).

⁵⁰⁾ J. M. Koithoff u. Mitarb., J. Polym. Sci. 2, 41, 49, 72, 82 [1947]; ebenda 3, 400 [1948]; W. H. Shearon jr., J. P. Mc. Kenzie u. M. E. Samuels, Ind. Engng. Chem. 40, 769 [1948]. Symposium on low Temperature Rubber, Ind. Engng. Chem. 41, 1553 ff [1949].

⁵¹⁾ E. J. Vandenberg u. C. E. Hulse, ebenda 40, 932 [1948].

Die Bedeutung der Transaminierung im Stoffwechsel

Von Prof. Dr. K. HEYN*

Aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg

Fortschreitende Erkenntnisse und in übergeordnete Zusammenhänge erhaltene Einblicke haben es mehr und mehr ermöglicht, ein zunächst mosaikartig zusammengesetztes Bild von den während des Lebens der Organismen ablaufenden Substanzveränderungen und ihren weitgehenden funktionellen Verknüpfungen und Regulierungen zu entwerfen. Vor allem sind die verwickelten Vorgänge, die wir als „Stoffwechsel“ bezeichnen, in ihren Zusammenhängen unserem Verständnis wesentlich näher gerückt. Die „Transaminierung“ ist bei der Verknüpfung des Fett- und Kohlenhydratstoffwechsels mit dem Protein-Abbau und -Aufbau offensichtlich von besonderer Bedeutung.

Einleitung

Im Rahmen der vielfältigen Umwandlungen, die im Stoffwechsel der tierischen und wahrscheinlich auch der pflanzlichen Organismen ablaufen, spielt die vor einem Jahrzehnt entdeckte enzymatische Übertragung von Amino-Gruppen auf bestimmte Ketosäuren eine immer deutlicher hervortretende Rolle. Diese zunächst als „Umaminierung“, später als „Transaminierung“ bezeichnete Umsetzung verläuft offensichtlich vor allem an den Verknüpfungsstellen des Abbaus, Umbaus und Aufbaus von Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten und nimmt damit eine zentrale Stellung im sogenannten „Zwischenstoffwechsel“ ein. Es seien folgende allgemeine Ausführungen vorangestellt.

Kohlenhydrate, Proteine und Fette werden mit der jeweilig mehr oder weniger zufällig zusammengesetzten Nahrung aufgenommen, im Verdauungstrakt ihrer spezifischen Struktur durch fermentative hydrolytische Abbauvorgänge entkleidet,

* Nach einem Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft Hamburg am 16. Juli 1948.

und gelangen als niedermolekulare Bausteine in stetig wechselnder Menge und Zusammensetzung in das Blut bzw. zur Leber. Aus diesem, einem weitgespannten Wechsel in der Verteilung unterliegendem Stoffgemisch muß der Organismus den für die Aufrechterhaltung seines Daseins erforderlichen Anteil „assimilieren“, andere Anteile mit oder ohne energetische Nutzung ausscheiden, im übrigen aber zusätzlich zahlreiche Umbauarbeiten und Synthesen an und aus bestimmten Spaltstücken durchführen und sich hierbei umfangreicher Stoffumwandlungen bedienen.

An diesem „Stoffwechsel“ sind mannigfache verschiedene Verbindungen und Körpergruppen beteiligt, die sich mit einer großen Zahl bestimmter Einzeltätigkeiten in Beziehung bringen ließen, die in ihrer Gesamtheit die Äußerungen des komplexen Lebensgeschehens darstellen. Diese sich an den jeweiligen Substanzen abspielenden Umwandlungen sind vielfach miteinander gekoppelt, laufen z. T. in typischen Cyclen ab, die ihrerseits wiederum mit andersartigen Auf- und Abbaureaktionen verbunden