

Dimerisation von Styrol in schwerer Salzsäure. (Auszug).⁽¹⁾

Von Toiti YOSIDA.

(Eigegangen am 7. Februar 1942.)

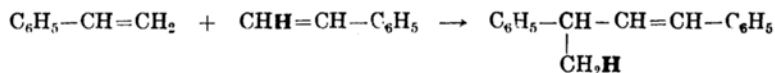
Inhaltsübersicht. Lässt man das Styrol durch die kräftige Schüttelung zusammen mit schwerer Salzsäure bei erhöhter Temperatur dimerisieren, so werden die D-Atome nicht nur im gebildeten Dimerisat, Distyrol, sondern auch im noch nicht dimerisiert bleibenden Styrol allmählich eingebaut. Aus der untersuchten Zeitabhängigkeit dieses Einbaus der D-Atome im Styrol und Distyrol sowie aus der ebenfalls beim vorliegenden Versuche festgestellten Tatsache, dass die in Rede kommende Reaktion nur durch Säure aber nicht durch Base katalysiert wird, lässt sich über den Mechanismus der Reaktion ein Schluss ziehen. Danach wird das Proton bzw. Deuteron zunächst an einem Styrolmolekül angelagert und durch die Verbindung des so gebildeten aktiven Moleküls mit dem neutralen Styrolmolekül wird ein labiler Zwischenkomplex gebildet. Das stabile Endprodukt, d.h. das Distyrol, entsteht aus diesem Zwischenkomplex durch die Abspaltung des Protons bzw. Deuterons. Unter diesen Teilprozesse muss aber der erste Schritt d.h. die Anlagerung des Protons bzw. Deuterons an einem Styrolmolekül, geschwindigkeitsbestimmend wirken.

Bei den Versuchen, wo die Kettenpolymerisation des Styrols in schwerem Alkohol untersucht wurde, haben wir gefunden, dass keine

(1) T. Yosida, *J. Chem. Soc. Japan*, **62** (1941), 970. Vorläufig mitgeteilt in T. Titani und T. Yosida, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, **17** (1941), 256.

D-Atome im gebildeten Polystyrol eingebaut werden⁽²⁾ und aus diesem Versuchsergebnis den Schluss gezogen, dass keine H-Atome im Styrol nicht nur beim Kettenstart sondern auch beim Kettenwachstums- sowie Kettenabbruchsprozess genügend frei bis zum Austausch gelockert bzw. umgelagert werden. Obwohl dieser letztere Schluss sehr plausibel erscheint, wäre es doch erwünscht den ähnlichen Versuch mit solch einer Reaktion auszuführen, bei der die Umlagerung der H-Atome von vorn herein mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen wird, und zu untersuchen, ob die D-Atome wirklich im Reaktionsprodukt eingebaut werden. Als solch eine Reaktion wählten wir nun die durch Salzsäure katalysierte Dimerisation des Styrols.

Schüttelt man nämlich eine Menge Styrol zusammen mit konzentrierter Salzsäure bei mässig hoher Temperatur (wie z.B. bei 150°), so wird das Styrol allmählich bis zu einem Dimerisat, zum Distyrol, verwandelt. Da aber das so gebildete flüssige Dimerisat des Styrols nach dem Versuch von Stobbe und Posnjak⁽³⁾ als 1,3-Diphenylbuten-(1) aufgefasst wird, liegt die Annahme nahe, dass im Verlauf der Reaktion ein H-Atom eines reagierenden Styrolmoleküls zum anderen umgelagert wird:



Lässt man deshalb dieselbe Reaktion statt in gewöhnlicher Salzsäure in schwerer d.h. D-haltiger Salzsäure vor sich gehen, so entsteht die Möglichkeit, dass die D-Atome im gebildeten Dimerisat eingebaut werden. Da aber der aus dieser Ansicht vorgenommene Versuch anzeigte, dass die

D-Atome nicht nur im gebildeten Distyrol sondern auch im noch nicht dimerisiert bleibenden Styrol eingebaut werden, haben wir diesen Einbau der D-Atome in den beiden Substanzen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bzw. dem Umsatz des Styrols untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in der nebenstehenden Abb. graphisch angegeben. In dieser Abb. wird an der oberen Abszisse die Versuchsdauer und an der unteren der prozentuale Umsatz des Styrols eingetragen. Hingegen drückt der auf der Ordinate eingezeichnete Wert Δs den gewöhnlichem Wasser gegenüber gemessenen Dichteüberschuss des

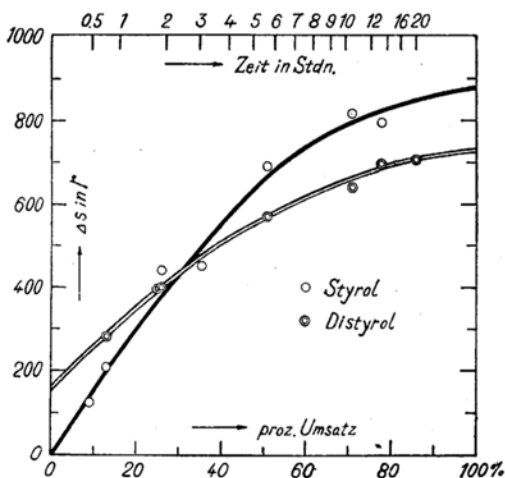


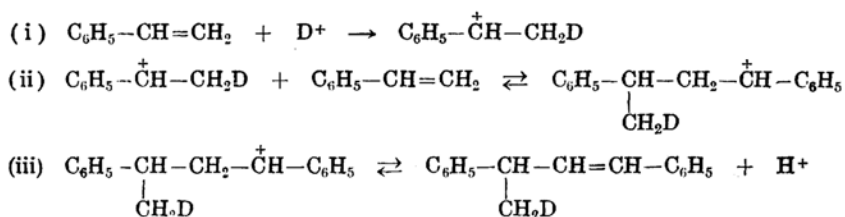
Abb. Der Dichteüberschuss Δs des Verbrennungswassers aus Styrol und Distyrol in Abhängigkeit vom prozentualen Umsatz des Styrols.

(2) T. Yosida und T. Titani, dies Bulletin, **16** (1941), 125. M. Koizumi und T. Titani, ebenda, **13** (1938), 304.

(3) H. Stobbe und G. Posnjak, *Ann.*, **371** (1909), 287. Vgl. dazu R. Fittig und E. Erdmann, *Ann.*, **216** (1883), 179.

Wassers aus, das aus der Verbrennung des gebildeten Distyrols bzw. des noch nicht reagiert bleibenden Styrols gewonnen wurde. Aus dieser Abb. wird ersehen, dass der D-Gehalt der beiden Substanzen mit dem zunehmenden Umsatz des Styrols allmählich gleich anwächst. Aber zugleich wird bemerkt, dass die Kurve von Styrol den Schnittpunkt der Ko-ordinaten durchläuft, während die von Distyrol die Ordinate bei einem endlichen Wert durchschneidet, der D-Gehalt des Styrols, der zum Nullumsatz extrapoliert wird, ebenfalls null ist, während der des Distyrols auch beim Nullumsatz endlichen Wert besitzt. Dies weist offensichtlich darauf hin, dass das Distyrolmolekül schon bei seiner Entstehung die D-Atome enthält, während das D-haltige Styrolmolekül erst durch die Zerlegung des so entstandenen D-haltigen Distyrolmoleküls gebildet wird.

Dieses Ergebnis kann nun mit Hilfe des von Whitmore⁽⁴⁾ für die säurekatalysierte Dimerisation der Olefine aufgestellten Mechanismus:



nur unter der zusätzlichen Annahme befriedigend erklärt werden, dass der erste Schritt (i) geschwindigkeitsbestimmend ist. Wäre nämlich dies nicht der Fall, d.h. würde diese Reaktion (i) nach beiden Seiten hin mit fast gleicher Geschwindigkeit umkehrbar verlaufen, so müssten die D-Atome schon bei diesem ersten Schritt im noch nicht dimerisierten Styrolmolekül eingebaut werden; der D-Gehalt des Styrols, der zum Nullumsatz extrapoliert wird, müsste einen endlichen Wert besitzen und das Distyrol, das offensichtlich aus dem so D-eingebauten Styrol gebildet wird, müsste immer einen grösseren D-Gehalt als das Styrol zeigen. Wird hingegen der erste Schritt (i) als geschwindigkeitsbestimmend angenommen, so können keine D-Atome bei diesem Schritt im Styrolmolekül eingebaut werden, weil dann die Reaktion (i) nur nach der rechten Seite hin verläuft und die Geschwindigkeit der Rückreaktion von (i), durch deren Verlauf die D-Atome im noch nicht reagierten Styrolmolekül eingebaut werden, vernachlässigbar so klein ist. In diesem Fall werden deshalb die D-Atome nur durch die reversible Zerlegung des aus Reaktion (iii) gebildeten D-enhaltenden Distyrolmoleküls d.h. durch die Rückreaktionen von (ii) und (iii) im Styrolmolekül eingebaut. So bleibt der D-Gehalt des Styrols mindestens am Anfang der Reaktion unterhalb des des Distyrols und besonders beim Nullumsatz, wo noch keine Distyrolmoleküle gebildet werden, muss der D-Gehalt des Styrols gleich Null sein.

Auf diese Weise geht die Kurve von Styrol, wie in der oben angegebenen Abb. gezeigt wird, vom Nullpunkt ab, während die von Distyrol die Ordinate bei einem endlichen Wert schneidet, weil das Distyrolmolekül, wie aus dem Reaktionsschema (iii) ohne weiteres ersichtlich ist, schon bei seiner Entstehung D-Atome enthält. Falls man nämlich die

(4) F. C. Whitmore, *Ind. Eng. Chem.*, **26** (1934), 94.

Reaktion in ganz reiner d.h. 100 prozentiger schwerer Salzsäure ausführt, wird am Anfang der Reaktion eben ein D-Atom in einem Distyrolmolekül eingebaut. Deshalb muss das Wasser, das aus der Verbrennung des so gebildeten Distyrols gewonnen wird, um 67200 γ dichter als gewöhnliches Wasser sein. Da wir uns aber beim wirklichen Versuch nur 4.5 prozentiger schwerer Salzsäure bedienen, soll der Dichteüberschuss des Verbrennungswassers aus dem Distyrol, das am Anfang der Reaktion gebildet wird, um 0.045 mal so klein wie der oben angegebene Extremwert d.h. 290 γ betragen. Dieser theoretische Wert ist aber fast doppelt so gross wie der aus der oben angegebenen Abb. durch Extrapolation gefundene: die Kurve von Distyrol schneidet die Ordinate bei solch einem Punkt, wo Δs nur 150 γ beträgt. Diese Diskrepanz ist aber nicht so bedenklich, wenn man die folgende Tatsache in Rechnung zieht. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen wird nämlich das D-Atom bzw. Deuteron aus dem Deuteroniumion der Form D^+-H_2O aufgenommen, während das H-Atom bzw. Proton aus dem gewöhnlichen Hydroxoniumion H^+-H_2O aufgenommen wird. Da aber die Nullpunktsenergie der Bindung D^+-H_2O um einen gewissen Betrag niedriger als die der Bindung H^+-H_2O liegt, muss die Aufnahmegeschwindigkeit des Deuterons ziemlich beträchtlich kleiner als die des Protons sein. Nimmt man z.B. diesen Unterschied der Nullpunktsenergie als etwa 500 cal an, so wird die Aufnahmegeschwindigkeit des Deuterons schon halb so klein wie die des Protons.

Auf diese Weise können wir die vorliegenden Versuchsergebnisse mit der oben angegebenen Annahme befriedigend erklären, dass die Anlagerung des Protons bzw. Deuterons an einem reagierenden Styrolmolekül geschwindigkeitsbestimmend wirkt. Diese letztere Annahme steht aber auch mit dem auch beim vorliegenden Versuch festgestellten Befund sehr gut im Einklang, dass die in Frage kommende Dimerisationsreaktion des Styrols nur durch Säure aber nicht durch Base katalysiert wird. Schüttelt man nämlich das Styrol zusammen mit Salzsäure, so wird das Styrol mit wohl messbarer Geschwindigkeit dimerisiert. Hingegen konnten wir bei den Kontrollversuchen, wo derselbe Versuch unter Benutzung der ebenfalls konzentrierten Natronlauge und sonst unter den genau denselben Versuchsbedingungen wie bei der Salzsäure ausgeführt wurde, keine Anzeichen für die Dimerisation des Styrols ausfindig machen, wie weiter unten im experimentellen Teil ausführlich gezeigt wird. Dieses Ergebnis weist aber im Lichte der von Horiuti⁽⁵⁾ aufgestellten Theorie der Säure-Base-Katalyse darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Prozess der in Rede kommenden Reaktion solch ein Teilprozess sein soll, wo das Proton an irgendeinem reagierenden Molekül angelagert wird.

Experimentelles. Die zum Versuch benutzte schwere Salzsäure wird durch die Absättigung des verdünnten schweren Wassers mit getrocknetem Chlorwasserstoffgas bereitet. Ihre Dichte war 1.125 und der Gehalt an D betrug 4.3%. Etwa 2 ccm der so bereiteten Salzsäure wird zusammen mit etwa 5 ccm frisch destilliertem Styrol sowie einer kleinen Menge

(5) J. Horiuti, Sammlung der Vorlesungen des 13. kleinen Komitees der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Nr. 1, (1940), 15.

(etwa 0.015 g.) Hydrochinon in einem Glasrohr (ohne Luftabschluss) eingeschmolzen. Das letztere wird mit dem Zweck zugesetzt, um die sonst immer bis zu einem gewissen Grad stattfindende Polymerisation des Styrols möglichst vollständig zu unterdrücken. Das so beladene Glasrohr wird nun in einem elektrisch geheizten Luftthermostat immer konstant bei $150 \pm 2^\circ$, aber verschiedener Zeitlänge kräftig geschüttelt. Nach Beendigung der Erwärmung wird die Salzsäure von der Styrolschicht abpipettiert und die letztere, nachdem sie durch die kräftige Schüttelung mit konzentrierter Sodalösung von der übrig bleibenden Salzsäure möglichst vollständig befreit und dann mit Chlorcalcium getrocknet worden ist, zur fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Da aber dabei das nicht dimerisierte Styrol schon bei etwa 40° , hingegen das Distyrol erst bei etwa 200° abdestillierte, konnten die beiden Verbindungen verhältnismässig leicht und vollständig abgetrennt werden. Das so abgetrennte Styrol und Distyrol wird nun zunächst in der Lösung von Schwefelkohlenstoff unter Benutzung des freien Broms separat bromiert, und das dadurch gewonnene Bromstyrol und das Bromdistyrol kommen in einem Verbrennungsrohr separat bis zu Wasser zur Verbrennung. Diese Massnahmeregel d.h. die Bromierung des Styrols und Distyrols ist insoweit zweckdienlich, als dadurch die letzten Spuren der schweren Salzsäure, die an den betreffenden Substanzen hartnäckig angehaftet waren, vollständig beseitigt wurden. Der Schmelzpunkt des dabei gewonnenen Bromstyrols und Bromdistyrols, der gut übereinstimmend mit den veröffentlichten Daten resp. 72° und $102\sim 103^\circ$ beträgt, weist weiter darauf hin, dass die beiden Verbindungen genügend rein waren. Die Verbrennung des so bereiteten Bromstyrols und Bromdistyrols geht in einem mit Kupferoxyd gefüllten elektrisch geheizten Rohr im Luftstrom vor sich und der dabei zusammen mit dem Wasserdampf entwickelte Bromdampf sowie der Dampf des Kupfer(1)-chlorids wird unter Benutzung des Bleichromats beseitigt. Der Dichteüberschuss d.h. der D-Gehalt des dadurch gewonnenen Wassers wird, nachdem es auf geeignetem Weg gereinigt worden ist, mittels eines kleinen Glasschwimmers im Vergleich mit gewöhnlichem Wasser gemessen. Die Messgenauigkeit liegt innerhalb $\pm 2 \gamma$. Die Messresultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wo die Versuchsnur. in der ersten Vertikalreihe die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche anzeigt. Dasselbe Ergebnis haben wir auch in der oben angegebenen Abb. graphisch wiedergegeben.

Tabelle 1. Dimerisation des Styrols in schwerer Salzsäure.

Versuchs- nr.	Versuchs- dauer in Std.	Umsatz des Styrols in %	Δs des Wassers aus Styrol in γ	Δs des Wassers aus Distyrol in γ
8	0.8	9	123	—
9	1.2	13	202	284
4	1.5	25	—	396
6	1.5	26	440	401
1	3.0	33	451	—
2	6.5	51	687	570
7	10.0	71	823	640
5	13.5	78	793	695
3	20.0	86	—	703

Dass die in Rede kommende Reaktion d.h. die Dimerisation des Styrols nur durch Säure aber nicht durch Base katalysiert wird, davon überzeugten uns die Versuche, die in Tabelle 2 wiedergegeben sind. Bei diesen

Tabelle 2. Vergleichsversuche in Salzsäure und in Natronlauge (150°).

Reaktion in HCl-Lösung			Reaktion in NaOH-Lösung		
Normalität von HCl	Versuchs- dauer in Stdn.	Umsatz des Styrols in %	Normalität von NaOH	Versuchs- dauer in Stdn.	Umsatz des Styrols in %
8.50	10	70	—	—	—
4.25	7	56	4.25	6	0
2.12	4	45	2.12	7	0

Versuchen wird nämlich eine Menge (etwa 5 ccm) gereinigten Styrols entweder mit einer bestimmten Menge (etwa 2 ccm) Salzsäure von verschiedener Konzentration oder mit derselben Menge Natronlauge von ebenfalls verschiedener Konzentration beide bei einer bestimmten Temperatur (150°) aber verschiedener Zeitlänge geschüttelt.⁽⁶⁾ Die Versuchsergebnisse sind aus Tabelle 2 ohne weiteres klar: das Styrol wird nur beim Vorhandensein der Salzsäure mit wohl messbarer Geschwindigkeit dimerisiert, während mit Natronlauge fast keine Anzeichen für die Dimerisation des Styrols ausfindig gemacht werden konnten, obwohl die Konzentration der Reagenz, die Versuchsdauer sowie die Versuchstemperatur in beiden Fällen fast bzw. ganz dieselben waren.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. T. Titani für seine Anregung zu dieser Arbeit verbindlichst danken. Der Sumitomo Denki-Kogyo K.K. (den Sumitomo Elektrischen Industrie-Werken), die uns das Styrol zur Verfügung gestellt hat, sowie der Nippon Gakujutsu Shinkokai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) und der Hattori-Hohkoku (der Hattori-Stiftung), die uns beide finanziell unterstützt haben, bin ich auch zu grösstem Dank verpflichtet.

Osaka Teikoku Daigaku Rigaku-bu Kagaku Kyoshitsu
(Chemisches Institut der wissenschaftlichen
Fakultät der Kaiserlichen
Universität Osaka)

(6) In jedem Fall wird eine kleine Menge (etwa 0.015 g) Hydrochion zum Reaktionsgemisch zugesetzt, um die sonst bis zu einem gewissen Grad stattfindende Polymerisationsreaktion völlig zu vermeiden.