

64. H. Staudinger: Bemerkung zu der Arbeit von W. Dilthey und E. Hölderhoff: Zur Kenntnis der Kieselsäuren.

(Eingegangen am 16. Januar 1929.)

In der genannten Arbeit¹⁾ führen die Verfasser aus: „Ein derartig bevorzugtes Wachstum an den Enden, zu langgestreckten Ketten-Molekülen führend, könnte entsprechend den Meyerschen Ideen die Faserstruktur gewisser Silicate, z. B. des Asbests, bedingen.“ Sie übersehen dabei, daß diese Ideen nicht zuerst von K. H. Meyer ausgesprochen wurden, sondern schon viel länger von mir ausgearbeitet und durch zahlreiche Experimentaluntersuchungen bewiesen wurden. Über die Bildung von langen Ketten habe ich zuerst im Jahre 1920 berichtet²⁾. Eine Zusammenfassung meiner früheren Arbeiten findet sich im Vortrag auf dem Düsseldorfer Naturforscher-Kongreß³⁾. Daß Faserstruktur mit dem Aufbau aus großen Molekülen zusammenhängt, ist zum erstenmal durch die Untersuchung der Polyoxymethylene, speziell durch die Bildung der Polyoxymethylen-Faser, bewiesen, vergl. die Arbeit von H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg⁴⁾, in der sich der Satz findet: „Die besonderen Eigenschaften der Faserstoffe, wie die ähnlichen hochmolekularer Stoffe dürften darauf beruhen, daß sie aus Makro-molekülen bestehen, die regelmäßig angeordnet sind.“ Es ist also nicht richtig, wenn andere Autoren Anschauungen, die ich schon seit Jahren vertrete, als „K. H. Meyersche Ideen“ bezeichnen.

65. H. Staudinger und F. Breusch:**Über hochpolymere Verbindungen, 16. Mitteil.¹⁾: Über die Polymerisation des α -Methylstyrols.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 16. Januar 1929.)

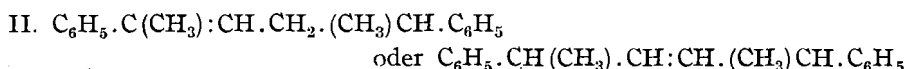
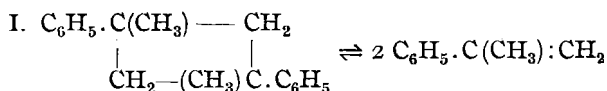
Bei der Polymerisation des Styrols entsteht in der Kälte ein eukolloides Polystyrol, das in der Größenordnung ein Molekulargewicht von 100000 hat. Bei höherem Erhitzen, bei 240°, ebenso mit Katalysatoren, wie Zinntetrachlorid, bilden sich hemi-kolloide Polystyrole, die ein Durchschnitts-Molekulargewicht von 1000 bis etwa 10000 haben. Diese stellen Gemische von polymer-homologen Produkten dar, aus denen sich einheitliche Produkte nicht isolieren lassen; denn die Trennung eines solchen Gemisches ist nicht durchzuführen, da die Eigenschaften benachbarter Glieder dieser hochmolekularen polymer-homologen Polystyrole zu wenig voneinander abweichen. Die Bildung der Polystyrole findet dabei so statt, daß an ein aktiviertes Molekül sich weitere Styrol-Moleküle unter Bildung einer langen Kette anlagern, und schließlich sättigen sich die Endvalenzen unter Ringschluß ab. Diese Polystyrole stellen also danach vielgliedrige Ringe dar.

¹⁾ B. 62, 30 [1929].²⁾ B. 53, 1081 [1920].³⁾ B. 59, 3019 [1926].⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 126, 425 [1927].¹⁾ 15. Mitteil.: B. 62, 263 [1929].

Beim α -Methyl-styrol (1-Methyl-1-phenyl-äthylen) wurde eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die diese Anschauungen über den Polymerisationsprozeß und die Konstitution der Polystyrole bewiesen.

Das α -Methyl-styrol polymerisiert weder beim langen Stehen, noch beim Belichten. Ein eukolloides Poly-methylstyrol, das nur in der Kälte entstehen kann, ist deshalb nicht zu gewinnen. Beim Erhitzen, ebenso mit Katalysatoren, polymerisiert es sich viel schwerer, als das unsubstituierte Styrol²⁾.

Über die Polymerisation des α -Methyl-styrols mit Katalysatoren ist bis jetzt nur wenig bekannt. Tiffeneau³⁾ erhielt mit konz. Schwefelsäure ein dimolekulares Produkt vom Schmp. 52⁰, das ein Diphenyl-dimethyl-cyclobutan (I) darstellt, denn die Verbindung ist völlig gesättigt, gegen Oxydationsmittel beständig und zerfällt bei höherer Temperatur unter 4-Ring-Spaltung⁴⁾ in das Monomere. Klages⁵⁾ erhielt bei Behandlung mit Phosphorsäure ein ungesättigtes Polymerisationsprodukt, das durch kondensierende Polymerisation⁶⁾ entstanden sein muß, und dem evtl. die Formel II zukommt. Wahrscheinlich liegen Gemische verschiedener Isomere vor, wie das auch eine letzthin erschienene Arbeit von Stoermer und Kootz⁷⁾ beim ungesättigten Distyrol gezeigt hat.



Diese ungesättigten dimolekularen Polymerisationsprodukte beobachteten wir bei der Polymerisation des α -Methyl-styrols bei höherem Erhitzen, ferner bei der Polymerisation mit Florida-Erde nach Lebedew⁸⁾, endlich mit Titan-tetrachlorid und Bortrichlorid. Bei dieser Polymerisation entstehen neben gesättigten Polymeren in geringer Menge auch trimolekulare Produkte, die nicht weiter untersucht wurden.

Behandelt man α -Methyl-styrol mit Zinn-tetrachlorid, so tritt unverdünnt sehr heftige Polymerisation ein unter Bildung von gesättigten Polymerisationsprodukten, und zwar bilden sich hier, außer dem von Tiffeneau beschriebenen, gesättigten Cyclobutan-Derivat, auch höhere Polymerisationsprodukte, allerdings in geringer Menge. Sucht man den stümmisch verlaufenden Polymerisationsprozeß durch Lösungsmittel zu mäßigen, so entstehen die höhermolekularen Produkte nicht, oder nur in sehr geringer Ausbeute, und es bildet sich wesentlich nur das dimolekulare Produkt.

²⁾ Der Einfluß von Substituenten auf die Polymerisations-Geschwindigkeit von Verbindungen mit einer Kohlenstoffdoppelbindung wurde von E. Suter untersucht; vergl. dessen Dissertat., Zürich 1920. ³⁾ Ann. Chim. [8], 10, 158.

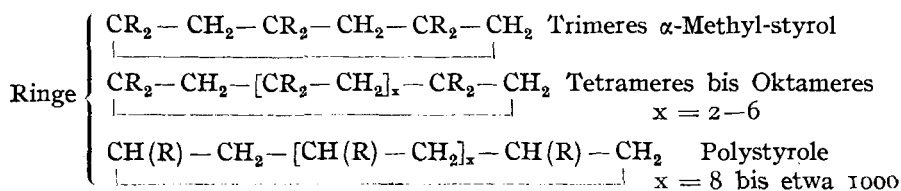
⁴⁾ vergl. H. Staudinger, B. 44, 521 [1911], Bildung und Spaltung von 4-Ringen.

⁵⁾ Klages, B. 35, 2639 [1902].

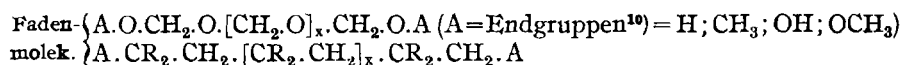
⁶⁾ vergl. die Einteilung in echte und kondensierende Polymerisationsprozesse, H. Staudinger, B. 53, 1073 [1920]. ⁷⁾ B. 61, 2330 [1928].

⁸⁾ B. 58, 166 [1925].

Die Polymerisation des Styrols verläuft, wie gesagt, derart, daß aktivierte Moleküle sich aneinander lagern⁹⁾. Da die Polymerisations-Tendenz des α -Methyl-styrols viel geringer ist als die des einfachen Styrols, so bilden sich hier nur kürzere Ketten, und es tritt schon Ringschluß ein, wenn nur wenige Grundmoleküle sich aneinander gelagert haben. Es entsteht also hier eine polymer-homologe Reihe von Poly-methylstyrolen, die nur niedere Glieder enthält, und zwar ein Gemisch vom dimolekularen bis zum 8-molekularen, während beim reaktionsfähigeren Styrol sich ein Gemisch von viel höhermolekularen Produkten vom 10-fach bis 100-fach Polymeren bildet.



Daß die Polymerisationsprodukte Ringe darstellen, geht daraus hervor, daß sie völlig gesättigt sind und keine anderen Reste als Endgruppen enthalten. Es sind also nicht, wie die Polyoxymethylene, Fadenmoleküle, deren ungesättigte Endvalenzen durch andere Gruppen besetzt sind, denn dann müßten sie folgenden, den Polyoxymethylenen entsprechenden Bau haben:



Bei diesen relativ niedermolekularen, polymer-homologen Poly-methylstyrolen sind die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zwischen den einzelnen Gliedern so groß, daß bei den niederen Gliedern eine Trennung durch Destillation im Vakuum durchgeführt werden konnte; die höheren Glieder ließen sich durch fraktioniertes Umlösen und Umfällen zerlegen. So wurden außer dem schon bekannten Dimeren die weiteren Polymeren bis zum Oktameren in reinem oder annähernd reinem Zustande isoliert.

An diesen Produkten ließen sich wichtige Beobachtungen darüber machen, wie sich die physikalischen Eigenschaften der Glieder einer polymer-homologen Reihe mit zunehmendem Molekulargewicht ändern.

Der Siedepunkt steigt, wie zu erwarten, mit zunehmender Molekülgröße. Die Löslichkeit nimmt stark ab. Wir machen hier also dieselben Beobachtungen wie bei anderen polymer-homologen Reihen¹¹⁾.

⁹⁾ vergl. B. 62, 254 [1929].

¹⁰⁾ Die Besetzung der Endvalenzen solcher Fadenmoleküle erfolgt durch Anlagerung von Wasser oder Methylalkohol usw.

¹¹⁾ vergl. z. B. die polymer-homologe Reihe der Polyoxymethylen-diacetate und Polyoxymethylen-dimethyläther, H. Staudinger und M. Lüthy, *Helv. chim. Acta* 8, 71 [1924]. Ferner Dissertat. Johner, Zürich 1927, Dissertat. Signer, Zürich 1927. Weiter die polymer-homologe Reihe der Polycyclopentadiene, H. Staudinger und H. A. Bruson, A. 447, 97 [1926].

Bei zunehmender Molekülgröße werden die zwischenmolekularen Kräfte stärker und dadurch die Flüchtigkeit geringer. Das Lösungsmittel überwindet nur schwer diese stärkeren zwischenmolekularen Kräfte.

Polymerisat.-Grad	1	2	3	4	5	6	7	8
Siedepunkt unter 0.1 mm Hg ...	45°	118/120°	172/178°	208/212°	240/244°	275/285°	312/322°	345/360°
Löslichkeit in Me- thanol (1 g löst sich in x ccm Methanol)	misch- bar	20.4	21.7	74.8	203	625	2400	25000

Untersucht man die Viscosität gleichkonzentrierter Benzol-Lösungen, d. h. von Lösungen, die jeweils 118 g, also ein Grundmolekül, im Liter enthalten — eine solche Lösung wird hier als grundmolare Lösung bezeichnet —, so zeigt sich, daß die Viscosität mit zunehmendem Molekulargewicht stark zunimmt, daß also die großen Moleküle weit stärker die Ausflußgeschwindigkeit einer solchen Lösung aus einer Capillaren beeinflussen als kleine Moleküle. Da hier mit Produkten gearbeitet wird, deren Molekulargewicht einwandfrei festgestellt ist, so ergibt sich daraus der wichtige Schluß, daß bei polymerhomologen Verbindungen durch Vergleich der Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen (bezogen auf das Grundmolekül) Rückschlüsse auf den Polymerisationsgrad gezogen werden können. Allerdings steigt die Viscosität nicht proportional dem Molekulargewicht, sondern nimmt rascher zu, so daß nicht ohne weiteres die Größe des Molekulargewichts bestimmt werden kann.

Polymerisat.-Grad	1	2	3	4	5	6	7	8
Molekulargewicht	118	236	354	472	590	708	826	944
Ausflußzeit einer grundmolaren Lösung in Benzol	41 sec.	42.5 sec.	44 sec.	46.2 sec.	49 sec.	52 sec.	56.7 sec.	63.1 sec.
$t_0 = 40$ sec.								

Das spezif. Gewicht steigt mit zunehmendem Polymerisationsgrad. Diese Beobachtung wurde auch in anderen polymerhomologen Reihen gemacht, worauf später in weiteren Arbeiten eingegangen wird. Bei höherpolymeren Stoffen sind in der Raumeinheit also mehr Atome enthalten als bei niedermolekularen Stoffen oder bei dem Monomeren. Dies findet seine Erklärung dadurch, daß mit zunehmender Polymerisation die Zahl der chemischen Bindungen, also der kleinen Atomabstände, größer wird im Verhältnis zur Zahl der großen Atomabstände, die den zwischenmolekularen Kräften entspricht. Bei diesen exotherm verlaufenden Polymerisationsprozessen verdichtet sich also die Materie. So läßt sich in vielen Fällen aus dem spezif. Gewicht, wenn auch nur der Größenordnung nach, auf den Polymerisationsgrad schließen.

Entsprechend wird der Brechungsexponent größer. Diese Beobachtung wurde auch in anderen Fällen gemacht. Bei den höheren Polymethylstyrolen konnte dabei der Brechungsexponent nicht genau bestimmt

werden, da bei diesen ihre Lösungen untersucht werden mußten, was eine Unsicherheit von 2% ergibt.

Die Molekularrefraktion stimmt bei allen Polymeren mit der für gesättigte Ringe berechneten überein. Diese ist ein dem Polymerisationsgrad entsprechendes Vielfaches der Molekularrefraktion des gesättigten Monomeren, für die sich 37.66 berechnet. Dies beweist, daß in allen Polymeren die Bindungsart des Grundmoleküls die gleiche ist.

Polymerisat.-Grad	1	2	3	4	5	6	7	8
Spez. Gew. der amorph. Substanz	0.9044 ¹²⁾	1.0038	1.0455	1.0594	1.0624	1.0657	1.0671	1.0684
Brechungsindex n_D^{20}	1.5330 ¹²⁾	1.5633	1.5842	1.5934	1.5960	1.6050	1.6010	1.6120
Molekular- ber.	39.69 ¹³⁾	75.91	113.68	151.82	189.79	227.76	265.73	304.56
refraktion gef.	40.43	76.39	113.40	151.9	188.9	228.8	263.9	307.2
Molekularrefraktion								
Polymerisat.-Grad =		38.18	37.8	37.9	37.8	38.13	37.7	38.3

Von den polymer-homologen Poly-methylstyrolen konnten bisher nur das Dimere und das Tetramere krystallisiert erhalten werden. Die anderen Poly-methylstyrole sind amorph. Das Trimere ist zähflüssig, das Pentamere bis zum Oktameren stellen weiße Pulver dar, die ein ähnliches Aussehen haben wie die hemi-kolloiden Polystyrole. Von diesen Produkten kann nur die Verflüssigungs-Temperatur festgestellt werden, also die Temperatur, bei der die amorphe feste Masse sich verflüssigt. Wenn man amorphe Massen als Flüssigkeit mit unendlich hoher Viscosität auffaßt, so gibt die Verflüssigungs-Temperatur den Punkt an, bei dem die Viscosität eines amorphen Körpers einen meßbaren Betrag erreicht. Auch bei dem unterkühlten Dimeren und Tetrameren konnte diese Verflüssigungs-Temperatur bestimmt werden. Sie steigt mit zunehmendem Polymerisationsgrad. Die Verflüssigungs-Temperatur kann also, wie es schon bei den Polystyrolen geschah, zur Charakterisierung des Polymerisationsgrades angewandt werden.

Allerdings gilt das nur für reine Polymere, denn Gemische verschiedener Polymerer desselben Grundkörpers zeigen, ebenso wie Misch-Schmelzen krystallisierter Stoffe, Erweichungspunkte, die weit unter den Erweichungspunkten der Mischungs-Komponenten liegen.

Polymerisat.-Grad	1	2	3	4	5	6	7	8
Erweich.-Intervall der amorphen Polymeren	—	—32/—24°	—3/+9°	38/48°	60/68°	98/108°	125/133°	165/172°

Auffallend ist, daß sowohl die Siedepunkte (jeweils um etwa 35—45°) als auch die Erweichungspunkte (jeweils um etwa 30—40°) in annähernd geometrischer Progression zunehmen, was auf den Polymerisationsgrad hochpolymerer Styrole Rückschlüsse zuließe, wenn nicht Gemische einen sehr viel tieferen Erweichungspunkt zeigen und deren Siedepunkte weit über den Zersetzungs-Temperaturen liegen würden.

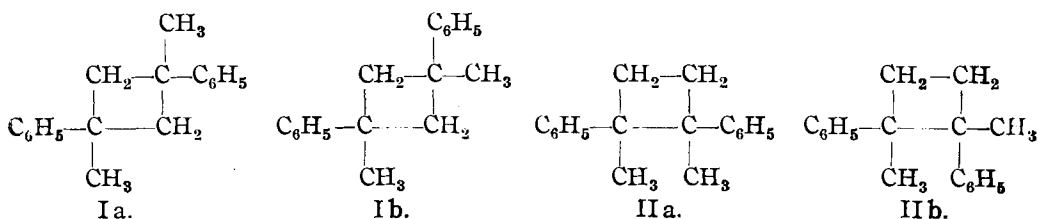
¹²⁾ Dieser Wert wurde schon von anderen Autoren mehrfach bestimmt.

¹³⁾ Berechnet für das ungesättigte Monomere.

Bei den Dimeren und Tetrameren konnte sowohl die Verflüssigungs-Temperatur des amorphen Produktes, wie der Schmelzpunkt des krystallisierten Produktes bestimmt werden. Der Schmelzpunkt liegt weit höher als der Verflüssigungspunkt: die Moleküle sind also im krystallisierten Produkt durch Krystallgitterkräfte stärker gebunden als im amorphen Produkt. Das spezif. Gewicht der krystallisierten Verbindungen ist entsprechend auch größer als das spezif. Gewicht der amorphen Produkte¹⁴⁾. Im krystallisierten Produkt sind die Moleküle durch Einlagerung in ein Krystallgitter dichter angeordnet als im amorphen Produkt, wo sie ungeordnet und nur durch van der Waalssche Kräfte in Beziehung stehen.

	Dimeres		Tetrameres	
	krystall.	amorph.	krystall.	amorph.
Schmp. resp. Erweichungs-Intervall	52°	—32 bis 24°	127 bis 129°	+38 bis 48°
Spez. Gew.	1.1183	1.0038	1.1452	1.0594

Auffallend ist, daß das Dimere eine einheitliche Verbindung ist, denn man könnte 2 strukturisomere und dann noch je 2 stereoisomere Verbindungen erwarten.



Daraus folgt, daß die Zusammenlagerung zweier Methylstyrol-Moleküle nur in einer Richtung erfolgt, so daß nur ein Strukturisomeres entsteht, und dieses hat wahrscheinlich die Formel I, denn bei Polymerisations-Prozessen von Vinylderivaten, z. B. beim Styrol, muß man annehmen, daß die Moleküle sich symmetrisch aneinander lagern. Welches der beiden Stereoisomeren Ia oder Ib entsteht, kann bis heute nicht entschieden werden. Die Polymerisation verläuft also hier, wohl aus sterischen Gründen, nur in einer Richtung. Die gleiche Beobachtung wird auch bei der Polymerisation des Cyclopentadiens gemacht; dort entsteht nur ein Di-cyclopentadien, die erwarteten strukturisomeren und stereoisomeren Di-cyclopentadiene wurden bisher nicht erhalten¹⁵⁾. Auch die löslichen Poly-cyclopentadiene sind einheitlich. Also ist auch die weitere Anlagerung von Cyclopentadien nur in einer Richtung vor sich gegangen. Ob die höherhomologen Poly-methylstyrole einheitlich oder ein Gemisch von Stereoisomeren sind, läßt sich nicht entscheiden, solange sie nicht krystallisiert zu erhalten sind.

¹⁴⁾ Die gleiche Beobachtung macht man auch in anderen Fällen: Quarz hat ein höheres spez. Gewicht, als die amorphe Kieselsäure. Sein Schmelzpunkt liegt höher, als der Erweichungspunkt der amorphen Kieselsäure.

¹⁵⁾ H. Staudinger und A. Rheiner, *Helv. chim. Acta* **7**, 23 [1924]; H. Staudinger und Bruson, *A.* **447**, 98 [1926].

Zusammenfassung und Rückschlüsse auf die Konstitution der Polystyrole.

Bei den polymer-homologen α -Methyl-styrolen ändern sich die physikalischen Eigenschaften mit dem Polymerisationsgrad, also mit dem Molekulargewicht. Die Eigenschaften von Gemischen dieser Polymeren stellen in vielen Fällen Durchschnittswerte dar, wie z. B. Dichte, Viscosität der Lösung. Andere Eigenschaften, wie z. B. der Verflüssigungspunkt, sind bei Gemischen tiefer als bei den einzelnen reinen Stoffen. Allgemein läßt sich aber aus den physikalischen Eigenschaften der reinen Stoffe bzw. der Gemische auf den Polymerisationsgrad bzw. den Durchschnitts-Polymerisationsgrad schließen.

Aus dieser Untersuchung ergeben sich wichtige Rückschlüsse auf die Konstitution der Polystyrole. Bei diesen polymer-homologen Verbindungen sind nur die höhermolekularen Produkte bekannt. Die relativ niedermolekularen Polystyrole, die Hemi-kolloide sind, haben einen Polymerisationsgrad von 10–100. An diese schließen sich dann höherpolymere Produkte an; das Endglied ist das Eupolystyrol, das den Durchschnitts-Polymerisationsgrad 1000 hat. Schon in der vorletzten Arbeit¹⁶⁾ wurde bewiesen, daß die hemi-kolloiden Polystyrole nicht etwa Assoziationsprodukte sind, sondern Gemische von Polymer-homologen, deren Durchschnitts-Molekulargewicht zu bestimmen war. Diese Auffassung findet durch die vorstehenden Untersuchungen eine neue Bestätigung, denn die polymer-homologe Reihe der Polystyrole wird in ihren unteren Gliedern fortgesetzt und ergänzt durch die polymer-homologe Reihe der Poly-methylstyrole. Das höchstpolymere Poly-methylstyrol vom Polymerisationsgrad 8 ist in Bezug auf Aussehen und physikalische Eigenschaften ähnlich dem niedersten Glied der Reihe der Polystyrole vom Polymerisationsgrad 11.

Da die physikalischen Eigenschaften mit steigendem Molekulargewicht sich in der erwarteten Weise ändern, so liegen in den Polystyrolen, die wir für höhermolekular angenommen haben, Stoffe vor, die das festgestellte Durchschnitts-Molekulargewicht besitzen und nicht etwa Assoziationsprodukte. Das eukolloide Polystyrol muß auf Grund seiner Eigenschaften ein außerordentlich hochpolymeres Produkt sein, da nur sehr große Moleküle die bei diesem Produkt beobachteten physikalischen Eigenschaften hervorrufen können.

Nur in den wenigen Fällen, wo eine lückenlose polymer-homologe Reihe von Verbindungen vorliegt, kann man durch Vergleich der niederen Verbindungen, bei denen das Molekulargewicht nach den gewöhnlichen Methoden zu bestimmen ist, auf die unbekannte und vielfach strittige Molekülgröße der hochmolekularen Verbindungen schließen.

Bei den Poly-methylstyrolen liegen vielgliedrige Ringe vor; hier ist der Beweis für die Ring-Konstruktion einwandfrei, da auch das niederste Glied, der 4-Ring, bekannt ist, und die höheren Glieder auf Grund der refraktometrischen Untersuchung kein anderes Bauprinzip haben können. Die Poly-methylstyrole haben danach, wie schon in der vorigen Arbeit angenommen ist, denselben Aufbau: sie stellen sehr hochgliedrige Ringe dar. Ebenso ist es wahrscheinlich, daß das eukolloide Polystyrol, wie der Kautschuk¹⁷⁾,

¹⁶⁾ B. 62, 241 [1929].

¹⁷⁾ B. 61, 2575 [1928].

aus außerordentlich hochmolekularen Ringen aufgebaut ist. Dies ist für die physikalischen Eigenschaften von großer Bedeutung, denn Stoffe, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, wie z. B. die Guttapercha und Cellulose, besitzen andere Eigenschaften. Durch Parallellagerung der Fadenmoleküle tritt dort viel leichter Krystallisation ein als bei den polymeren Stoffen, die Ring-Konstitution haben.

Da die Konstitution der Polystyrole gerade durch diese Untersuchungen sichergestellt ist, so gibt dies eine neue Bestätigung, daß die Pummerersche Annahme, der Kautschuk sei ein 8-fach polymeres Isopren, nicht richtig ist¹⁸⁾.

Bei diesen polymeren Kohlenwasserstoffen der Styrol-Reihe zeigt sich, daß niederepolymere Produkte keine kolloiden Eigenschaften haben, und daß die kolloiden Eigenschaften erst bei sehr hochpolymeren Produkten auftreten.

Diese Arbeit konnte dank der entgegenkommenden Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführt werden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank zum Ausdruck bringen möchten.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des α -Methyl-styrols.

Das α -Methyl-styrol wurde einmal nach dem Verfahren von Tiffeneau¹⁹⁾ durch Kondensation von Phenyl-magnesiumbromid mit Aceton und ein zweites Mal nach Klages²⁰⁾ aus Acetophenon und Methyl-magnesiumjodid hergestellt. Bei beiden Verfahren sind die Ausbeuten bis zu dem so resultierenden Dimethyl-phenyl-carbinol gut (70–80%), dagegen erwies sich die Wasser-Abspaltung aus diesem Alkohol als schwierig. Klages spaltet das Wasser durch 6-stdg. Erhitzen mit 1 Mol. Methyl-magnesiumjodid, Tiffeneau durch längeres Erhitzen mit wasser-freier Oxalsäure oder mit Essigsäure-anhydrid ab. Bei all diesen Verfahren geht jedoch ein beträchtlicher Teil des gebildeten α -Methyl-styrols in Polymere über, so daß die Ausbeuten schlecht sind. Als bestes Verfahren der Wasser-Abspaltung fanden wir schließlich folgendes: Der tertiäre Alkohol wird mit etwa der gleichen Menge Essigsäure-anhydrid 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Dann wird im Vakuum das gebildete α -Methyl-styrol mit dem Essigsäure-anhydrid und dem gebildeten Eisessig (Sdp. 40–60° bei 14 mm Hg) vom unveränderten Dimethyl-phenyl-carbinol (Sdp. 94° bei 14 mm Hg) getrennt. Die Bestandteile der ersten Fraktion, α -Methyl-styrol und Essigsäure-anhydrid, können durch Ausschütteln mit wäßriger Natronlauge leicht getrennt werden, die zweite Fraktion, unverändertes Dimethyl-phenyl-carbinol, wird von neuem mit Essigsäure-anhydrid erhitzt. Durch nochmalige Wiederholung gelingt es schließlich, das Dimethyl-phenyl-carbinol zu etwa 90% in das α -Methyl-styrol überzuführen.

¹⁸⁾ vergl. eine gleichzeitig erscheinende Arbeit von H. Staudinger und H. F. Bondy in Liebigs Annalen.

¹⁹⁾ Ann. Chim. [8] 10, 155.

²⁰⁾ B. 35, 2640 [1902].

Polymerisation des α -Methyl-styrols (1-Phenyl-1-methyl-äthylens) mit Zinntetrachlorid, Bortrichlorid, Titan-tetrachlorid und Florida-Erde.

Die Polymerisation wurde zuerst durch direkte Zugabe des Katalysators zum α -Methyl-styrol eingeleitet. Da die hierbei trotz äußerer Kühlung auftretende plötzliche Erwärmung explosions-artiges Aufkochen verursacht, versuchten wir, durch Verdünnen des α -Methyl-styrols mit Benzol in verschiedenen Konzentrationen vor Zugabe des Katalysators die Reaktion zu mäßigen. Es zeigte sich aber, daß auch in konz. Benzol-Lösung (1:1) keine vollständige Polymerisation eintrat; vor allen Dingen entstehen keine höherpolymeren, durch Alkohol ausfällbaren Produkte. Aus diesem Grunde nahmen wir die bei der erstgenannten Art der heftigen Polymerisation auftretende Unannehmlichkeit in Kauf und polymerisierten in unverdünntem Zustand.

Polymerisation mit Zinntetrachlorid: 250 g α -Methyl-styrol wurden mit 20 g Zinntetrachlorid bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark und kochte auf. Nach 24 Stdn. wurde mit 300 ccm Benzol aufgenommen. Die Lösung wurde mehrmals zur Entfernung des Zinntetrachlorids mit verd. Salzsäure, dann mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, auf die Hälfte eingedampft, über Chlorcalcium getrocknet und durch langsames Eintropfenlassen in 1 l Methanol unter Turbinieren ausgefällt. Wir erhielten so weiße, klebrige Flocken im Gewicht von etwa 20 g. Alle bei der Polymerisation mit Zinntetrachlorid erhaltenen Polymeren erwiesen sich Brom gegenüber als gesättigt.

Trennung des Di-, Tri-, Tetra- und Pentameren: Die über dem Niederschlag stehende Mutterlauge wurde durch Dekantieren getrennt, eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Wir erhielten so bei 0.1 mm Hg:

Fraktion 1 bei 115—120°	180 g Dimeres,
„ 2 „ 172—178°	20 g Trimeres,
„ 3 „ 208—212°	11 g Tetrameres und
	unter geringer Zer-
	setzung
„ 4 „ 240—244°	4 g Pentameres.

Das Dimere krystallisierte bald und zeigte den von Tiffeneau angegebenen Schmp. 52°. Jede Fraktion wurde zwecks völliger Reinigung noch 3—4-mal destilliert.

Trennung des Hexa-, Hepta- und Oktameren: Die durch Ausfällen mit Methanol oben erhaltenen, zäh-klebrigen Flocken (20 g) wurden zunächst mit $\frac{1}{2}$ l Methanol ausgekocht. Vom Ungelösten wurde heiß filtriert und das Filtrat eingedampft. Auf diese Art wurden 2 Fraktionen gewonnen: Fraktion A, aus der Mutterlauge durch Eindampfen erhalten, vom Erweichungspunkt 70—105°, und eine Fraktion B, das ungelöst Gebliebene, vom Erweichungspunkt 115—145°.

Fraktion A wurde von neuem mit 250 ccm Methanol ausgekocht und vom Ungelösten heiß filtriert. Das Ungelöste zeigte nach dem Trocknen einen Erweichungspunkt von 90—106° (Fraktion A₁). Die Mutterlauge wurde eingedampft; der Rückstand, im Hochvakuum destilliert, ergab

bei 0.1 mm Hg und 240° noch 2 g Pentameres ohne nennenswerten Rückstand. Die so erhaltene Fraktion A₂ wurde zum Pentameren, Fraktion 4 des vorigen Abschnittes, gegeben. A₁ wurde in siedendem Äthanol gelöst, bis zur schwachen Trübung eingedampft und stehen gelassen. Nach dem Erkalten fielen 5 g weiße, amorphe Flocken aus, die nach mehrmaliger Wiederholung dieser Umlösung bei 98–108° schmolzen und sich nach ihrer Molekulargewichts-Bestimmung als ziemlich reines Hexameres erwiesen (A₁).

Fraktion B wurde zunächst noch einmal mit $\frac{1}{2}$ l Äthanol ausgekocht. Der nach dem Filtrieren eingedampfte Alkohol enthielt noch eine geringe Menge Rückstand (1 g), der, nach dem bei A₁ angegebenen Verfahren gereinigt, bei 98–100° schmolz und zur Fraktion Hexameres A₁ gegeben wurde. Die so neuerlich gereinigte Fraktion B, die nun nur noch Heptameres und höhere Fraktionen enthielt, zeigte einen gegenüber dem früheren (115–145°) erhöhten Erweichungspunkt 125–157°. Da wegen der schon nur noch sehr geringen Löslichkeit in Alkoholen ein weiteres fraktioniertes Umlösen nicht mehr möglich war, kam nur noch Umfällen aus Benzol und Äthanol in Frage. Durch etwa 15-mal wiederholtes Lösen in 50 ccm Benzol und Ausfällen unter Turbinieren in 300 ccm Äthanol erhielten wir so 6 g amorpher Flocken (B₁), die nach mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum bei 160–170° schmolzen. Durch Lösen in heißem Benzol, Zutropfenlassen von heißem Alkohol bis zur beginnenden Trübung und Erkaltenlassen konnten wir Fraktion B₁ in ziemlich reinem Zustande vom Erweichungspunkt 165–172° (nach 5-tägigem Trocknen im Hochvakuum) erhalten (6 g), die nach der Molekulargewichts-Bestimmung Oktameres darstellt. Die beim Umfällen erhaltenen Mutterlaugen wurden eingedampft. Der verbleibende Rückstand (Fraktion B₂) wog 4 g und zeigte einen Erweichungspunkt von 115–130°. Durch mehrmaliges Umfällen aus Benzol und Methanol, Auskochen mit Äthanol usw. konnte auch diese Fraktion weitgehend gereinigt werden, so daß sie nach 2-tägigem Trocknen im Hochvakuum einen Erweichungspunkt von 125–133° zeigte. Eine Molekulargewichts-Bestimmung ergab Werte, die auf das Heptamere stimmen.

Um zu sehen, ob noch höhere Polymere als das Oktamere vom Erweichungspunkt 165–172° vorhanden sind, wurde das Oktamere erneut 15-mal aus Benzol und Äthanol umgefällt. Der Erweichungspunkt ließ sich hierdurch nicht erhöhen, so daß der Schluß berechtigt erscheint, daß keine höheren Polymeren als das Oktamere entstehen. Alle diese Produkte erwiesen sich Brom gegenüber als gesättigt.

Arbeitsmethoden bei der Identifizierung der Polymeren.

Die Substanzen wurden vor der Analyse²¹⁾ bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum bei 0.1–0.01 mm getrocknet, was bei den Tri- und Tetrameren einige Stunden, beim Oktameren schon 3 Tage dauert, während das eukolloide Polystyrol Wochen braucht.

Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol und Campher bestimmt.

Die spezif. Gewichte wurden für das flüssige Di- und Trimere im Pyknometer, für die übrigen nach der Schwebemethode durch langsames

²¹⁾ Die Analysen wurden von der Mikro-analytikerin des Instituts, Frä. Thaler, ausgeführt.

Verdünnen einer konz. Chlorcalcium-Lösung bis zum Schweben der Substanz und nachheriges Messen des spezif. Gewichtes der Lösung im Pyknometer ermittelt.

Der Brechungsindex n_D^{20} wurde bis zum Tetrameren direkt, vom Penta- bis Heptameren in 50-proz. Benzol-Lösung, beim Oktameren in 20-proz. Lösung bestimmt, was nach der Lorenzschen Formel eine Unsicherheit von $\pm 2\%$ ergibt.

Die Siedepunkts-Bestimmung geschah durch Messung der Temperatur eines Metallbades, bei der unter ganz langsamer Steigerung der Temperatur die Substanz unter 0.1 mm Hg gerade anfang, überzugehen. Diese Temperatur wurde dann so lange beibehalten, bis die Substanz quantitativ übergegangen war, auch wenn infolge des minimalen Warmegefälles zwischen Heizbad und Substanz die Destillation stundenlang dauerte.

Die Löslichkeit wurde durch Eindampfen von 5 ccm einer bei 20° gesättigten Methanol-Lösung und Wägen des gewichtskonstant getrockneten Rückstandes bestimmt.

Die Viscosität einer grundmolaren Lösung in Benzol (1.18 g in 10 ccm Benzol) wurde im Ostwaldschen Viscosimeter bestimmt. Angegeben sind die Ausflußzeiten in Sekunden (Benzol = 40 sec). Eine Umrechnung auf relative Viscosität $\eta = t_1/t_2$ erfolgte nicht, da die Differenzen zu klein werden.

Als Erweichungs-Intervall bezeichnen wir die Differenz von der beginnenden Sinterung fester Flocken bis zu ihrem vollständigen homogenen Durchschmelzen. Die angegebenen Erweichungspunkte gelten für die Bestimmung in einem üblichen Schmelzpunktsapparat. Diese Erweichungspunkte sind von der Art der Erwärmung abhängig. Bei stundenlangem gleichmäßigen Erwärmen lassen sich die Substanzen maximal etwa 20° unter dem angegebenen unteren Punkt zur Sinterung bringen. Dieses Erweichungs-Intervall erwies sich als wertvolles Kriterium der Reinheit einer Substanz, denn es zeigte sich, daß bei einer noch unreinen amorphen Substanz das Erweichungs-Intervall wesentlich größer ($20-30^\circ$) als bei der reinen ($5-10^\circ$) war.

Dimeres α -Methyl-styrol (1-Phenyl-1-methyl-äthylen): 1,3-Dimethyl-1,3-diphenyl-cyclobutan.

Rein, durch Destillation gewonnen. Der Schmelzpunkt des krystallisierten Dimeren liegt bei 52° . Die Verflüssigungs-Temperatur des unterkühlten Dimeren im amorphen Zustand liegt bei $-32-24^\circ$; Sdp._{0.1} $118-120^\circ$.

4.151 mg Sbst.: 13.891 mg CO_2 , 3.150 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$. Ber. C 91.52, H 8.48. Gef. C 91.27, H 8.49.

1.2340 g Sbst. in 19.954 g Benzol: $\Delta = 1.467^\circ$. — 24.6 mg Sbst. in 428.2 mg Campher: $\Delta = 9.54^\circ$

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$. Ber. Mol.-Gew. 236; gef. in Benzol 215, in Campher 241.

Das spez. Gewicht in flüssigem unterkühltem Zustand fanden wir zu 1.0038 bei 20° , in festem, krystallisiertem Zustand zu 1.1183 bei 20° . $n_D^{20} = 1.5633$; daraus berechnet Mol.-Refrakt. = 76.39; ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ $\overline{16}$ 75.91, für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ $\overline{17}$ 77.64.

Die Löslichkeit des gesättigten Dimeren in Methanol ist viel geringer als die des ungesättigten Dimeren, sie beträgt 0.2460 g in 5 ccm Methanol; es löst sich also 1 g in 20.4 ccm Methanol.

Die Ausflußzeit im Ostwaldschen Viscosimeter ist: (Benzol = 40) 42.5 sec. für eine grundmolare Lösung bei 20° .

Trimeres 1-Phenyl-1-methyl-äthylen: 1.3.5-Triphenyl-1.3.5-trimethyl-cyclohexan.

Rein, durch Destillation gewonnen. Aussehen: Bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, zähflüssiges Öl. Erweichungspunkt: -3° bis $+9^{\circ}$. Der Siedepunkt unter 0.1 mm Hg liegt bei $172-178^{\circ}$.

3.750 mg Subst.: 12.564 mg CO_2 , 2.880 mg H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}$. Ber. C 91.52, H 8.48. Gef. C 91.35, H 8.59.

1.1427 g Subst. in 20.0120 g Benzol: $\Delta = 0.830^{\circ}$. — 32.3 mg Subst. in 416.2 mg Campher: $\Delta = 9.05^{\circ}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}$. Ber. Mol.-Gew. 354; gef. in Benzol 301, in Campher 344.

$d_{20}^{20} = 1.0455$, $n_D^{20} = 1.58429$. Mol.-Refrakt. = 113.40; berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{30}$ 113.68, für $\text{C}_{27}\text{H}_{30}$ 115.41.

Die Löslichkeit in Methanol ist fast dieselbe wie beim Dimeren, nämlich 0.2292 g in 5 ccm, d. h. 1 g löst sich in 21.7 ccm Methanol bei 20° . Die Ausflußzeit im Ostwaldschen Viscosimeter ist 44 sec. für eine grundmolare Lösung in Benzol bei 20° . Benzol = 40 sec.).

Tetrameres 1-Phenyl-1-methyl-äthylen: 1.3.5.7-Tetraphenyl-1.3.5-tetramethyl-cyclooctan.

Rein, durch Destillation gewonnen. Aussehen bei Normaltemperatur: Festes, gelbes Harz oder, nach Ausfällung, weiße Flocken oder weiße, stäbchenförmige Krystalle (unter dem Mikroskop). Der Schmelzpunkt des krystallisierten Tetrameren liegt bei $127-129^{\circ}$, der Erweichungspunkt des amorphen Tetrameren bei $38-48^{\circ}$. Die Krystalle gehen langsam (in mehreren Wochen), rascher bei mehrstündigem Erwärmen auf 100° , anscheinend durch Umlagerung in ein Isomeres, teilweise wieder in den amorphen Zustand über. Der Siedepunkt unter 0.1 mm Hg liegt bei $208-212^{\circ}$.

3.926 mg Subst.: 13.150 mg CO_2 , 3.00 mg H_2O .

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}$. Ber. C 91.52, H 8.48. Gef. C 91.34, H 8.56.

0.9274 g Subst. in 21.0420 g Benzol: $\Delta = 0.488^{\circ}$. — 27.4 mg Subst. in 369.2 mg Campher: $\Delta = 6.67^{\circ}$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}$. Mol.-Gew. ber. 472, gef. in Benzol 460, in Campher 445.

Das spezif. Gewicht in amorphem Zustand betrug 1.0594 bei 20° , in festem, krystallisiertem Zustand 1.1452.

$n_D^{20} = 1.5934$; Mol.-Refrakt. 151.9, ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{40}$ 151.82, für $\text{C}_{36}\text{H}_{40}$ 153.55.

Die Löslichkeit in Methanol ist 0.0674 g in 5 ccm Methanol, 1 g Tetrameres löst sich also in 74.8 ccm Methanol bei 20° . Die Ausflußzeit einer grundmolaren Lösung in Benzol im Ostwaldschen Viscosimeter bei 20° ist 46.2 sec., bezogen auf Benzol = 40 sec.

Pentameres 1-Phenyl-1-methyl-äthylen: 1.3.5.7.9-Pentaphenyl-1.3.5.7.9-pentamethyl-cyclodecan.

Rein, durch Destillation gewonnen. Aussehen: weiße, amorphe Flocken. Das Verflüssigungs-Intervall liegt bei $60-68^{\circ}$, der Siedepunkt unter 0.1 mm Hg bei $240-244^{\circ}$ unter geringer Zersetzung.

4.357 mg Subst.: 14.605 mg CO_2 , 3.282 mg H_2O .

$\text{C}_{45}\text{H}_{50}$. Ber. C 91.52, H 8.48. Gef. C 91.40, H 8.43.

0.7254 g Sbst. in 20.1460 g Benzol: $\Delta = 0.328^{\circ}$. — 19.3 mg Sbst. in 486.3 mg Campher: $\Delta = 2.84^{\circ}$.

$C_{45}H_{60}$. Mol.-Gew. ber. 590, gef. in Benzol 560, in Campher 558.

$d_{20}^{20} = 1.0624$, $n_D^{20} = 1.5960$. Mol.-Refrakt. 188.94; ber. für $C_{45}H_{60}|_{15} = 189.79$, für $C_{45}H_{60}|_{16} = 191.53$.

Die Löslichkeit in Methanol ist 0.0243 g in 5 ccm Methanol. 1 g Pentameres löst sich also in 203 ccm Methanol bei 20° . Die Löslichkeit in kochendem Methanol ist etwa 50-mal so groß. Die Ausflußzeit einer grundmolaren Lösung in Benzol im Ostwaldschen Viscosimeter, bezogen auf Benzol = 40, ist 49 sec.

Hexameres 1-Phenyl-1-methyl-äthylen: 1.3.5.7.9.11-Hexaphenyl-1.3.5.7.9.11-hexamethyl-cyclododecan.

Durch fraktioniertes Umlösen gewonnen, daher wahrscheinlich mit geringen Prozents von Penta- und Heptamerem verunreinigt. Das Hexamere ist ein amorphes, weißes Pulver vom Schmelzintervall $98-108^{\circ}$. Der Siedepunkt unter 0.1 mm Hg liegt bei $275-285^{\circ}$ unter teilweiser Zersetzung.

4.124 mg Sbst.: 13.810 mg CO_2 , 3.136 mg H_2O .

$C_{54}H_{60}$. Ber. C 91.52, H 8.48. Gef. C 91.31, H 8.51.

0.8137 g Sbst. in 20.492 g Benzol: $\Delta = 0.299^{\circ}$. — 31.8 mg Sbst. in 396.2 mg Campher: $\Delta = 4.65^{\circ}$.

$C_{54}H_{60}$. Mol.-Gew. ber. 708; gef. in Benzol 677, in Campher 690.

$d_{20}^{20} = 1.0657$; $n_D^{20} = 1.6050$. Mol.-Refrakt. 228.81; ber. für $C_{54}H_{60}|_{18} = 227.76$, für $C_{54}H_{60}|_{19} = 229.49$.

Die Löslichkeit in Methanol ist 0.0080 g in 5 ccm Methanol. 1 g Hexameres löst sich also in 625 g Methanol bei 20° . In heißem Methanol ist die Löslichkeit wesentlich größer. Die Ausflußzeit einer grundmolaren Lösung in Benzol im Ostwald-Viscosimeter, bezogen auf Benzol = 40, ist 52 sec.

Heptameres 1-Phenyl-1-methyl-äthylen: 1.3.5.7.9.11.13-Heptaphenyl-1.3.5.7.9.11.13-heptamethyl-cyclotetradecan.

Durch fraktioniertes Umlösen gewonnen, daher wahrscheinlich mit einigen Prozents des Hexa- und Oktameren verunreinigt. Das Heptamere ist ein weißes, amorphes Pulver vom Erweichungspunkt $125-133^{\circ}$. Der Siedepunkt unter 0.1 mm Hg liegt bei $312-316^{\circ}$ unter teilweiser Zersetzung.

3.649 mg Sbst.: 12.236 mg CO_2 , 2.750 mg H_2O .

$C_{63}H_{70}$. Ber. C 91.52, H 8.48. Gef. C 91.45, H 8.42.

0.8725 g Sbst. in 20.7390 g Benzol: $\Delta = 0.269^{\circ}$. — 29.2 mg Sbst. in 345.2 mg Campher: $\Delta = 4.03^{\circ}$.

$C_{63}H_{70}$. Mol.-Gew. ber. 826; gef. in Benzol 795, in Campher 840.

$d_{20}^{20} = 1.0671$; $n_D^{20} = 1.6010$. Mol.-Refrakt.: 263.94; ber. für $C_{63}H_{70}|_{27} = 265.73$, für $C_{63}H_{70}|_{28} = 267.46$.

Die Löslichkeit in Methanol ist 0.0021 g in 5 ccm Methanol. 1 g Heptameres löst sich also in 2400 ccm Methanol bei 20° . Die Ausflußzeit einer grundmolaren Lösung in Benzol im Ostwaldschen Viscosimeter, bezogen auf die Ausflußzeit von Benzol = 40, ist 56.7 sec.

Oktameres 1-Phenyl-1-methyl-äthylen: 1.3.5.7.9.11.13.15-Oktaphenyl-1.3.5.7.9.11.13.15-oktamethyl-cyclohexadecan.

Durch fraktioniertes Umfällen gewonnen, daher evtl. durch geringe Mengen des Heptameren verunreinigt. Das Oktamere ist ein weißes, amorphes

Pulver vom Erweichungspunkt $165-172^{\circ}$. Der Siedepunkt unter 0.1 mm Hg liegt bei $345-360^{\circ}$ unter starker Zersetzung.

3.825 mg Sbst.: 12.780 mg CO_2 , 2.930 mg H_2O .

$\text{C}_{72}\text{H}_{80}$. Ber. C 91.52, H 8.48. Gef. C 91.15, H 8.57.

0.7614 g Sbst. in 20.6470 g Benzol: $\Delta = 0.209^{\circ}$. — 19.7 mg Sbst. in 281.6 mg Campher: $\Delta = 3.05^{\circ}$.

$\text{C}_{72}\text{H}_{80}$. Mol.-Gew. ber. 944; gef. in Benzol = 902, in Campher = 916.

$d_{20}^{20} = 1.0684$; $n_D^{20} = 1.6120$. Mol.-Refrakt.: 307.27; ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{80}$ $\overline{24} = 304.56$.

Die Löslichkeit in Methanol ist 0.0002 g in 5 ccm bei 20° . 1 g Oktamerer löst sich also in 25000 ccm Methanol. Die Ausflußzeit einer grundmolaren Lösung in Benzol im Ostwaldschen Viscosimeter ist, bezogen auf Benzol = 40, 63.1 sec. bei 20° .

Polymerisation mit Bortrichlorid bzw. mit Titan-tetrachlorid.

Zu 10 g α -Methyl-styrol wurden bei -10° $\frac{1}{10}$ Mol. BCl_3 (TiCl_4) unverdünnt zugegeben. Nach explosions-artigem Aufkochen und starker Erwärmung wurde die Masse dickflüssig und gelb. Nach 8-stdg. Stehen wurde in 10 ccm Benzol gelöst und mit 50 ccm Methanol unter Turbinieren gefällt. Die Lösung blieb klar. Es waren also keine höhermolekularen Produkte als das Trimerer zu erwarten, da die höheren Polymer-homologen nur wenig löslich sind. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde im Hochvakuum destilliert, wobei nach einem Vorlauf von 3 g bei 40° (Monomeres), bei 120° etwa 6 g Dimeres und bei 180° etwa 0.3 g braungefärbtes Trimeres übergingen, die nicht weiter untersucht wurden.

Polymerisation mit Florida-Erde nach Lebedew²²⁾.

Die zur Verwendung gelangte Florida-Erde wurde zuvor 1 Stde. bei 300° im Stickstoffstrom getrocknet und erwies sich dann auch dem gewöhnlichen Styrol gegenüber als hochaktiv. Auch hier fanden wir, daß in Lösung mit Florida-Erde nur geringe Polymerisation eintrat. Dagegen polymerisiert sich unverdünntes α -Methyl-styrol mit Florida-Erde unter heftigster Reaktion, wobei neber 20% unverändertem Monomeren etwa 70% Dimeres und Spuren Trimeres entstehen.

Polymerisation durch Erhitzen.

10 g α -Methyl-styrol wurden 10 Stdn. bei 180° im Bombenrohr (in Stickstoff-Atmosphäre) erhitzt. Dabei wurde es nicht polymerisiert, während Styrol völlig in hemi-kolloides Polystyrol übergeführt wird. 10 g α -Methyl-styrol wurden dann 10 Stdn. im Bombenrohr in Stickstoff auf 250° erhitzt. Das dunkelbraun gefärbte Reaktionsprodukt ergab bei der Destillation im Hochvakuum 6 g unverändertes Monomeres, 2.5 g ungesättigtes Dimeres, Spuren Trimeres und kohlige Rückstände.

Polymerisation durch ultraviolette Betrahlung.

In Quarzglas in Stickstoff-Atmosphäre ergab sich nach monatelanger Betrahlung neben Spuren eines dunkelgefärbten Harzes nur unverändertes Monomeres.

Alle bei diesen Polymerisationen gewonnenen Körper erwiesen sich als ungesättigt, und zwar kommt beim Dimeren auf 1 Mol. eine Doppel-

²²⁾ B. 58, 166 [1925].

bindung. Das Trimere verbraucht viel weniger als die berechnete Menge Brom.

Ungesättigtes dimeres 1-Phenyl-1-methyl-äthylen.

Rein, durch Destillation gewonnen. Ist ein schwerflüssiges, wasserklares Öl.

0.236 g Dimeres verbrauchen 0.156 g Br₂.

Berechnet für C₁₈H₂₀ $\overline{=}$ 0.160 g Br₂.

Das so erhaltene Dibromid ist ein dickflüssiges Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und wahrscheinlich ein Gemisch von verschiedenen Isomeren darstellt, wie das auch beim ungesättigten Distyrol von Stoermer und Kootz²³⁾ gefunden wurde. Der Siedepunkt unter 0.1 mm Hg liegt bei 117–120°.

4.161 mg Sbst.: 13.940 mg CO₂, 3.110 mg H₂O.

C₁₈H₂₀. Ber. C 91.52, H 8.48. Gef. C 91.37, H 8.36.

1.0235 g Sbst. in 20.06 g Benzol: Δ = 1.131°. — 41.2 mg Sbst. in 536.1 mg Campher: Δ = 14.04°.

C₁₈H₂₀. Mol.-Gew. ber. 236; gef. in Benzol 230, in Campher 219.

d₄²⁰ = 0.9889; n_D²⁰ = 1.5677. Mol.-Refrakt. 78.11; ber. für C₁₈H₂₀ $\overline{=}$ 77.64.

Die Löslichkeit in Methanol betrug 0.729 g in 5 ccm Methanol. 1 Tl. ungesättigtes Dimeres löst sich also in 6.8 Tln. Methanol.

Trimeres.

Das Trimere ist ein zähflüssiges Harz und scheint ein wenig einheitliches Produkt zu sein, denn die Titration mit Brom in Schwefelkohlenstoff ergab auch bei längerer Einwirkung nur eine Aufnahme von etwa 30% der auf eine Doppelbindung berechneten Menge Brom.

66. C. Mannich und A. Butz: Über einige kristallisierte Anhydride monosubstituierter Malonsäuren.

(Eingegangen am 11. Januar 1929.)

Die wenigen, bisher beschriebenen Anhydride von Malonsäuren¹⁾ sind amorphe, anscheinend polymere Substanzen. Als uns bei einer Untersuchung, die ursprünglich zu anderen Zwecken unternommen war, einige schön kristallisierte Anhydride von monosubstituierten Malonsäuren in die Hände fielen, haben wir daher geglaubt, sie näher untersuchen zu sollen.

Läßt man auf [α-Phenyl-β-benzoyl-äthyl]-malonsäure²⁾ (I) Thionylchlorid einwirken, so erhält man eine schön kristallisierte, unzersetzt schmelzende Substanz, die ihrem Verhalten nach ein Säureanhydrid (II) ist: durch Hydrolyse wird sie in die Dicarbonsäure (I) zurückverwandelt, mit absol. Alkohol entsteht die entsprechende Estersäure, mit Ammoniak die zugehörige Amidsäure. In kalter Sodalösung ist sie unlöslich und löst sich auch beim Kochen nur langsam.

²³⁾ B. 61, 2330 [1928].

¹⁾ Einhorn, A. 359, 145 [1908]; Standinger und Ott, B. 41, 2208 [1908].

²⁾ A. 294, 332 [1897].