

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium des Staatsinstituts
für angewandte Chemie, Leningrad (U.S.S.R.)

Zur Synthese des α, β -Dichlorbutadiens und seine Polymerisation

Von A. L. Klebansky, A. S. Wolkenstein und A. Orlowa

(Eingegangen am 20. September 1935)

Das Studium der Polymerisationsgeschwindigkeit der Dienkohlenwasserstoffe und deren Substituierten besitzt großes Interesse vom theoretischen wie vom praktischen Standpunkt. Es ist Carothers¹⁾ und seinen Mitarbeitern gelungen, eine Reihe von Synthesen in der Butadienreihe auszuführen und die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Struktur der Ausgangsverbindungen festzustellen. Auf diese Weise vermochte er die Wirkung der Radikale und deren Stellung auf die Polymerisationsgeschwindigkeit weitgehend aufzuklären. Es wurde festgestellt, daß sämtliche Radikale in β - oder γ -Stellung die Polymerisationsgeschwindigkeit begünstigen, und zwar zunehmend in folgender Reihenfolge:



Setzt man die Polymerisationsgeschwindigkeit des Isoprens gleich Eins, so erhält man folgende Vergleichsdaten für verschiedene Butadienderivate:

Verbindung	Polymerisationsgeschwindigkeit
Isopren	1
Chloropren . . .	700
Bromopren . . .	1000
β -Jodbutadien . .	1500
β, γ -Dichlorbutadien	2000

Außer der Natur der Substituenten ist deren Stellung im Moleküle von hervorragender Bedeutung sowohl für die Ge-

¹⁾ In. Eng. Chem. 1, 30 (1934).

schwindigkeit der Polymerisation, wie für die Beschaffenheit der Polymeren. Der Eintritt eines Substituenten in α -Stellung vermindert die Geschwindigkeit der Polymerisation beträchtlich. Nach Carothers¹⁾ Angaben übertrifft die Polymerisationsgeschwindigkeit des α -Chlorbutadiens die des Isoprens nur um das 7-fache; das dabei erhaltene Produkt ist zwar elastisch, leider aber von äußerst geringer Reißfestigkeit. Dagegen übertrifft die Geschwindigkeit der Autopolymerisation des β -Chlorbutadiens die des Isoprens um das 700-fache, und das gewonnene Polymer zeichnet sich durch große Festigkeit aus.

Das Analogon des α -Chlorbutadiens, nämlich das α -Brombutadien, das von Wilstätter²⁾ auf synthetischem Wege erhalten wurde, ergibt bei Polymerisation ein harziges, jedoch kein kautschukartiges Produkt. Durch Carothers Arbeiten ist es festgestellt worden, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit beim Eintritt eines zweiten Halogens in die Moleküle beträchtlich zunimmt. Aus der Untersuchung der von Carothers dargestellten zwei- und dreifach substituierten Diene, — des β, γ -Dichlorbutadiens und des α, β, γ -Trichlorbutadiens —, wurde eine ganze Reihe von interessanten Folgerungen gezogen. Die Polymerisation des β, γ -Dichlorbutadiens übertrifft zwar an Geschwindigkeit diejenige des Isoprens um das 2000-fache, jedoch ist das Polymere nicht kautschukartig, sondern stellt eine weiße, trübe, kompakte, unplastische und unelastische Masse dar. Die Polymerisation des Trichlorbutadiens steht der des Dichlorbutadiens an Geschwindigkeit beträchtlich nach; es bildet sich ein weiches und lockeres Polymeres. Durch die Synthese des α, β -Dichlorbutadiens beabsichtigten wir ein neues dihalogeniertes Butadien zu erhalten, das uns einen neuen Kautschuk mit zwei Halogenen im Grundmolekül liefern sollte. Dieser sollte dann in mehreren Hinsichten neue Eigenschaften besitzen. Wenn man die Eigenschaften eines α -Chlorbutadiens mit denjenigen eines β -halogensubstituierten vergleicht, dürfte man erwarten, daß das α, β -Dichlorbutadien zwischen ihnen eingeordnet werden müßte. Die Polymerisationsgeschwindigkeit des α, β -Dichlorbutadiens würde wohl der des Chloroprens

¹⁾ Amer. Chem. Soc. 5, 2004 (1933).

²⁾ Ber. 40, 3979 (1907).

etwas nachstehen, da sie durch das α -ständige Chlor verringert werden sollte. Bezüglich der Beschaffenheit des Polymeren war die Voraussage schwierig. Es war fraglich, ob es seinen Eigenschaften nach zwischen dem α - und dem β -Chlorbutadien einzureihen sein würde (möglicherweise konnte das Polymere weicher und elastischer sein), oder ob es dem Vorhandensein zweier Halogene zufolge ganz anders beschaffen sein würde (es könnte von beträchtlicher Härte sein); in diesem Falle würde das Polymere das Ebonit ersetzen können, das vorläufig aus Chloropren nicht hergestellt worden ist.

Zur Synthese des α, β -Dichlorbutadiens aus Monovinylacetylen haben wir folgendes einfache Verfahren angewendet. Zunächst wurde durch die Einwirkung von Na- oder K-Hypochlorit, Chlor-1-vinyl-2-acetylen dargestellt. Dieses Monochlorid wurde unter besonderen Reaktionsverhältnissen mit HCl zur Reaktion gebracht, um das Dichlor-1,2-butadien-1,3 zu gewinnen. Dieses Verfahren besaß insofern noch besonderes Interesse, als auch das Zwischenprodukt dieser Synthese — das Chlor-1-vinyl-2-acetylen — zur Zeit, da wir unsere ersten Versuche anstellten, noch unbekannt war¹⁾.

Es war ferner von Interesse, den Einfluß festzustellen, den der Eintritt eines Halogens in die Vinylacetylengruppe auf den Verlauf der Polymerisation ausübt. Wie es sich aus den angestellten Vergleichsversuchen erwiesen hat, polymerisiert sich das Chlor-1-vinyl-2-acetylen erheblich schneller als Monovinylacetylen. Anders gesagt: die Polarität des Chlors begünstigt den Verlauf der Polymerisation. Ganz allgemein sollte man sich mit der Bestimmung der Dipolmomente dieser Kohlenwasserstoffe befassen, um die Frage über den Einfluß, den der Substituent und seine Stellung auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ausübt, aufzuklären. Nur auf diesem Wege wird es möglich sein, einen Einblick in die Bedeutung der

¹⁾ Einige Monate vor der Veröffentlichung der Arbeit der amerikanischen Forscher Carothers und Jacobson [Journ. Am. Chem. Soc. 4669 (1933)] hatten wir bereits jene Synthese ausgeführt. Die Eigenschaften des von den Amerikanern gewonnenen Produktes sind aber nicht ganz ausführlich beschrieben; außerdem sind die von ihnen erhaltenen Ausbeuten gering und überschreiten 10% nicht. Genaueres siehe im experimentellen Teil vorliegender Mitteilung.

Polarität des Substituenten für den Verlauf der Polymerisation zu gewinnen.

Zu Beginn unserer Arbeit versuchten wir, die Darstellung des Dichlor-1,2-butadiens-1,3 in einer Phase durchzuführen, indem wir Monovinylacetylen mit SbCl_5 — in Gegenwart von SbCl_3 — behandelten, analog dem Verfahren zur Darstellung von Dichloräthylen aus Acetylen¹⁾. Da sämtliche Versuche fehlschlagen, versuchten wir, das Dichlorid dadurch herzustellen, daß wir CuCl_2 , das mit CuCl und NH_4Cl versetzt war, einwirken ließen.

Durch besondere Versuche hatten wir nämlich festgestellt, daß beim Durchleiten von Acetylen bei 50—80° C durch eine konz. wäßrige Lösung des erwähnten Katalysators die Bildung des Dichloräthylens auf Kosten des Chlors des CuCl_2 erfolgt, wobei letzteres sich zu CuCl reduziert²⁾.

Das CuCl_2 kann auch durch FeCl_3 ersetzt werden. Dabei bildet sich ebenfalls Dichloräthylen aus Acetylen unter Reduktion des FeCl_3 zu FeCl_2 .

Auf Grund dieser Ergebnisse mußte man erwarten, daß Monovinylacetylen durch den erwähnten Katalysator in α , β -Dichlorbutadien übergehen würde, indem sich das Chlor des CuCl_2 an die Acetylenbindung anlagerte. Unsere Vermutung wurde aber nicht gerechtfertigt. Ungeachtet der Abänderung der Reaktionsverhältnisse, der Konzentration und der Molarverhältnisse, der Reaktionsdauer, der Temperatur und Verdünnung mittels indifferenten Gase gelang es nicht, einigermaßen beträchtliche Ausbeuten an reinem Dichlor-1,2-Butadien-1,3 zu erhalten, obwohl dessen Vorhandensein zweifellos festgestellt wurde. Neben α , β -Chlorbutadien erhielten wir ein Gemisch von Produkten mit höherem Chlorgehalt; außerdem bildete sich auch ein Tetrameres des Acetylens in beträchtlicher Menge. Leider gelang es nicht, das gewonnene Gemisch zu trennen und reine Bestandteile daraus zu isolieren. Daher erwies es sich als zweckmäßig, den Prozeß in den oben beschriebenen zwei Stadien durchzuführen, wurde hierbei doch ein reines Produkt erhalten.

¹⁾ Chem. Industr. 25, I, 22 (1931).

²⁾ J. A. Niewland, In. Eng. Chem. 7, 853 (1935).

Experimentelles

Anfänglich wurden die Versuche der Darstellung von Dichlorvinylacetylen unter folgenden Verhältnissen durchgeführt.

Das Monovinylacetylen wurde langsam durch SbCl_5 , im Gemisch mit SbCl_3 , geleitet.

Sodann wurden SbCl_5 und SbCl_3 in Chloroform gelöst in einen Kolben eingetragen, der mit einem Rührer versehen war; das Monovinylacetylen, ebenfalls in Chloroform gelöst, wurde tropfenweise, aus einem Tropftrichter zugegeben. In manchen Fällen wurde die Reaktion unter Abkühlen mittels Eis ausgeführt.

Ungeachtet ihrer Verschiedenartigkeit ergaben sämtliche Versuche ein stark verkohltes Produkt; Dichlor-1,2-Butadien-1,3 wurde nicht erhalten.

Als anderes chlorierendes Agens wurde sodann CuCl_2 im Gemisch mit CuCl und NH_4Cl verwendet. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß aus Acetylen durch diesen Katalysator bei $50\text{--}80^\circ$ vorwiegend Dichloräthylen erhalten wird; letzteres destillierte fast völlig im Temperaturbereich $45\text{--}48^\circ$. Dabei wurde der ursprünglich dunkelgefärbte Katalysator hellgelb, was auf den Übergang von CuCl_2 in CuCl zurückzuführen ist.

Ferner wurde das CuCl_2 durch FeCl_3 im Gemisch CuCl und NH_4Cl ersetzt. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: in ein mit Porzellankügelchen beschicktes Reaktionsgefäß wurde ein Katalysator eingetragen, der aus 60 g NH_4Cl , 70 g CuCl , 50 g FeCl_3 und 100 g H_2O bestand. Das Gemisch wurde unter Erwärmen gelöst und dann das Acetylen bei 85° mit einer Geschwindigkeit von 25 l/St. $2\frac{1}{2}$ Stunden lang durchgeleitet. Da die Lösung sich dann entfärbt hatte und die Reaktion zum Stillstand kam, setzte man noch eine Lösung hinzu von Zusammensetzung: $\text{CuCl} = 50$ g, $\text{NH}_4\text{Cl} = 50$ g, $\text{FeCl}_3 = 120$ g und $\text{H}_2\text{O} = 120$ g, wonach die Reaktion wieder auflebte und anhält.

Das erhaltene Dichloräthylen destillierte bei $45\text{--}48^\circ$, $D = 1,239$. Es sei darauf hingewiesen, daß die Ausbeuten mit FeCl_3 geringer waren als mit CuCl_2 ; auch ist die Aktivität des Eisenkatalysators um ein Beträchtliches schwächer.

Versuche zur Chlorierung von Monovinylacetylen

Es wurde versucht das Monovinylacetylen analog dem Acetylen zu chlorieren, und zwar ließen wir es als Dampf durch eine Lösung von CuCl_2 , CuCl , NH_4Cl in H_2O durchströmen, wobei die Reaktionsprodukte mit dem Überschuß des Monovinylacetylens abdestillieren; dabei wurde zur schleunigen Entfernung des Produktes aus der Reaktionszone evakuiert.

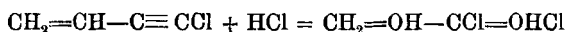
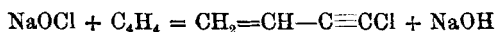
Wir haben Temperatur, Kontaktdauer, Zusammensetzung der verschiedenen Komponenten der chlorierenden Lösung variiert; in allen Fällen entstand ein Gemisch von (Dichlorbutadien und Tetrameren des Acetylens), das in weiteren Temperaturbereichen siedete. Manchmal befand sich darin auch Tetrachlorbutadien.

Zwar entsprachen einzelne Fraktionen, der Analyse nach, dem Dichlorbutadien, aber die Ausbeute daran war verhältnismäßig gering, und es gelang nur in wenigen, schlecht reproduzierbaren Versuchen, es in reinem Zustande zu erhalten.

Die Versuche, aus dem Gemische das Dichlorbutadien als Kondensationsprodukte mit dem Maleinsäureanhydrid zu isolieren, schlugen fehl. Bei der Oxydation einer der Analyse gemäß dem Dichloride entsprechenden Fraktion mit alkalischem KMnO_4 wurde Oxalsäure nachgewiesen (Schmp. 101°), wodurch die Dienbindung bestätigt wurde.

Das Produkt polymerisiert sich bei Raumtemperatur, wobei es sich in eine gelartige Masse umwandelt. Jedoch sind diese Versuche als zufällig anzusehen.

Angesichts dieser unbefriedigenden Ergebnisse wandten wir uns folgendem Verfahren zur Darstellung von α,β -Dichlorbutadien zu: Durch Einwirkung von Na- oder des K-Hypochlorits auf Monovinylacetylen wird der Acetylenwasserstoff durch Chlor ersetzt, und es entsteht Chlor-1-vinyl-2-acetylen, an dieses wird HCl in Gegenwart von CuCl und NH_4Cl als Katalysatoren angelagert.



Die Substitution des Wasserstoffs im Acetylen mittels Hypochlorit und der Verlauf dieser Reaktion sind mit hin-

reichender Sicherheit durch die Arbeiten von Strauss, Kollek und Hagen¹⁾ festgestellt worden, die auf diesem Wege eine Reihe von Chlorderivaten von Acetylenkohlenwasserstoffen dargestellt haben. Anfänglich arbeiteten wir in Analogie zu der Methode dieser Forscher wie folgt: in eine 12,5-prozent. Lauge wurde Chlor bei 0° C bis zur Entfärbung von Lackmuspapier eingeleitet. Die so gewonnene Hypochloritlösung wurde in Gegenwart von KJ mit Thiosulfat titriert. Sobald als Ätzalkali in NaOCl übergegangen war, wurden 25% überschüssige Lauge hinzugegeben und Monovinylacetylen durchgeleitet; dabei trat jedoch keine Reaktion ein. Daher wurde die Hypochloritlösung mit der überschüssigen Lauge und der auf das Hypochlorit berechneten Menge Monovinylacetylen in einer Druckflasche auf der Maschine etwa 15–20 Stunden lang geschüttelt.

Bei späteren Versuchen wurden nur 18,5% überschüssige Lauge zugegeben und dadurch die Ausbeute an Chlor-1-vinyl-2-acetylen verbessert. Ohne Zusatz von Lauge tritt fast keine Reaktion ein; der günstigste Laugenüberschuß liegt bei 15–20%. Die Reaktionsdauer ist von großem Einfluß auf die Ausbeuten. Unter sonst gleichen Bedingungen wurden bei 4-stündigem Schütteln aus 100 g Monovinylacetylen nur 13,6 g reines Chlor-1-vinyl-2-acetylen gewonnen, d. h. 8,2% d. Th.; nach 6 Stunden = 16%, nach 10 Stunden = 38%; nach 16 Stunden = 57% d. Th.

Das entstandene Monochlorvinylacetylen wurde von der wäßrigen Lauge getrennt und ohne zu waschen über CaCl_2 getrocknet. Aus der dabei bisweilen eintretenden Emulsion wurde das Produkt durch Erwärmen ausgetrieben. Chlor-1-vinyl-2-acetylen siedet bei 55–57° C unter 750 mm Druck. Aus der Mitteilung von Jacobson und Carothers²⁾ geht hervor, daß sie das Chlor-1-vinyl-2-acetylen nur mit 10% Ausbeute erhalten haben, und daß beim Abdestillieren unter Atmosphärendruck Explosionen und Selbstentflammen des Produkts eintraten. Diese Unzuträglichkeiten sind aber unserer Ansicht nach nicht auf das Chlor-1-vinyl-2-acetylen selbst

¹⁾ Ber. 63, 1863 (1930).

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. S. 4669 (1933).

zurückzuführen, sondern auf Beimengungen von Acetylenchlorderivaten. Sie treten nur ein, wenn das Monovinylacetylen nicht von Acetylen befreit war. Wir haben die Destillation stets unter Atmosphärendruck ausgeführt.

Konstanten des Chlor-1-vinyl-2-acetylens

Sdp. bei 760 mm	D_4^{20}	D_4^{20}	n_D^{20}	Mole- kular- refraktion	Exal- tation	Chlor- gehalt in %
55—57°	1,021	1,0034	1,4698	23,61	0,64	41,33

Mit Illosveylösung entsteht ein gelber, mit ammoniakalischer AgNO_3 -Lösung ein weißer Niederschlag, dies sind die bekannten Reaktionen von chlosubstituierten Acetylenen.

Die Ausbeuten an Chlor-1-vinyl-2-acetylen betrugen 60 bis 65%.

In den Laugen war noch ein Aldehyd vorhanden: Positive Fehlingsreaktion und Tollensreaktion; Ausscheidung von hellgelben Krystallen mit Phenylhydrazin, die in Wasser, Alkohol und Essigsäure leicht löslich, dagegen in Äther, Benzol und Petroleumäther unlöslich waren. Das rohe Produkt schmilzt bei 190—191°C; nach Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol oder aus reinem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 197—198° (konst.).

Somit entsteht durch K- oder Na-Hypochlorit, außer Monochlorvinylacetylen noch ein Aldehyd oder ein Keton, dessen Struktur vorläufig nicht festgestellt wurde.

Um die Struktur des erhaltenen Monochlorvinylacetylens zu erschließen, wurden Hydratisierungsversuche ausgeführt, da auf diesem Wege Chlormethylvinylketon entstehen sollte:



Die Hydratisierung wurde unter verschiedenartigsten Bedingungen ausgeführt; in Gegenwart von verdünnter H_2SO_4 und HgO , von HgSO_4 in verschiedener Konzentration, unter Umrühren bei Raumtemperatur und unter Erhitzen bis auf 60°. Es gelang aber auf keine Weise, das Chlorvinylketon in reinem Zustande oder in Form seiner Derivate (Phenylhydrazon oder Semicarbazon) zu isolieren.

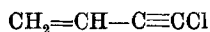
Ungeachtet dessen nehmen wir an, daß dem Produkt zweifellos die Struktur des Chlor-1-vinyl-2-acetylen zukommt.

Hierbei ließen wir uns von folgenden Erwägungen leiten: die Einwirkung des Hypochlorits ist spezifisch für den Acetylenwasserstoff; nur wahrer Acetylenwasserstoff kann durch Halogen ersetzt werden (darüber siehe Strauss, Kollek und Hagen)¹⁾.

Da ferner die Struktur des durch Anlagerung von HCl an Chlor-1-vinyl-2-acetylen erhaltenen Dichlorids:



zweifellos festgestellt wurde, folgt daraus mit Sicherheit die Struktur des Ausgangsmaterials entsprechend der Formel:



Dichlor-1,2-butadien-1,3

Zur Darstellung des Dichlor-1,2-butadiens-1,3 in befriedigender Ausbeute wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: Konz. Salzsäure wurde mit HCl-Gas unter Abkühlung auf -10° gesättigt; alsdann wurde eine bestimmte Menge von Monochlorvinylacetylen, CuCl und NH_4Cl genommen, diese Stoffe als Katalysatoren und das Gemisch in einer Druckflasche 12—15 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Der bisweilen auftretenden schwachen Erwärmung wurde nicht entgegen gearbeitet. Als Beispiel führen wir einen Versuch an. 139 g HCl, D. 1,19 wurden mit HCl-Gas unter Abkühlen auf -10° bis zu einer Konzentration von 50—53% gesättigt. 80 g Chlor-1-vinyl-2-acetylen, 33,2 g CuCl und 4 g NH_4Cl wurden hinzugegeben und das Gemisch auf einer Maschine 16 Stunden lang geschüttelt. Nach Trennung und Waschen wurden 118 g Rohprodukt gewonnen, die nach 2-maligem Fraktionieren zwei Fraktionen ergaben. Die erstere Fraktion vom Sdp.₁₀₅ $50-60^\circ$ im Betrag von 14,7 g bestand aus Dichlorid und aus Chlor-1-vinyl-acetylen, die nächste Fraktion vom Sdp.₁₀₅ $60-65^\circ$ bestand aus reinem Dichlorid. Die Ausbeute betrug 56%, berechnet auf das in Reaktion getretene Monochlorid.

¹⁾ Ber. 63, 1868 (1930).

Konstanten des Dichlor-1,2-butadiens-1,3

Siede-temperatur	Hg Rest-druck	D _D ¹⁵	N _D ¹⁵	Molekular-refraktion	Exal-tation	Molekular-gewicht	Chlor-gehalt in %
60—65°	105 mm	1,2070	1,5078	30,47 ber. für C ₄ H ₄ Cl ₂ = 29,47	1,00	121,87	58,07

Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege in Benzol bestimmt.

	I	II
Substanzeinwaage	0,5213 g	0,2043 g
Lösungsmittelinwaage	21,0442 g	21,0442 g
$\Delta t = 1,03$		1,435

Benzolkonstante 50,7 Mol.-Gew. gef. 121,93 121,82 ber. 123

Bei der Oxydation mit alkoholischem KMnO₄ wurde lediglich Oxalsäure vom Schmp. 101° C, also C₂H₂O₄ · 2H₂O, nachgewiesen.

Bei der Ozonierung des Dichlorids wurden aus den Reaktionsprodukten Oxal- und Ameisensäure isoliert.

Zum Ozonieren wurde 15,0 g Dichlorid verwendet, gelöst in der 3-fachen CCl₄-Menge. Das Ozonieren geschah unter Abkühlen mit festem CO₂. 1½ Stunden nach dem Ozonieren wurde das Produkt in 100 ccm Wasser eingegossen und 2½ Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade unter kräftigem Umrühren erhitzt. Die wäßrige Schicht wurde vom CCl₄ getrennt und solange mit H₂O₂ oxydiert, bis die Aldehydreaktion gänzlich abklang; alsdann wurde auf Ameisen- und auf Oxalsäuregehalt geprüft.

Die Ameisensäure wurde mittels der Reaktionen von Rosenthaler¹⁾ u. Fenton-Sisson²⁾ nachgewiesen. Die Oxalsäure wurde als oxalsaures Calcium erhalten. Sowohl die Ergebnisse der Oxydation wie des Ozonierens sprechen für das Vorhandensein eines konjugierten Systems von Doppelbindungen.

Zur Aufklärung der Stellung der Halogene wurde das Dichlorid unter verschiedenen Reaktionsverhältnissen verseift: mittels wäßriger Sodalösung durch Erhitzen auf dem Wasser-

¹⁾ Pharm. Zentralh. 48, 252 (1907).

²⁾ Fenton u. Sisson, Chem. Zentralbl. 1908, I, 1379; Bacon nach Zeitschr. f. anal. Chem. 52, 55 (1913).

bade während 8—10 Stunden; mittels alkoholischer Lauge in der Kälte; mittels einer Ag_2O -Suspension unter Erhitzen auf einem Wasserbade während 8—10 Stunden. Bei sämtlichen Versuchen wurde keine Chlorverseifung nachgewiesen. Offensichtlich befindet sich also das Halogen an der Doppelbindung. Die Frage, ob die Struktur des Chlorids symmetrisch oder unsymmetrisch sei, blieb jedoch ungeklärt. Um die Stellung des zweiten Chlors im Dichlorbutadien festzustellen, wurde es mit metallischem Natrium behandelt. In absolutem Äther ging überhaupt keine Reaktion vorstatten; erst bei Kochen des Dichlorids mit feinerzkleinertem Na-Metall bei einer Ölbadtemperatur von 130°C während 30 Stunden wurden aus 200 g Dichlorid 2 Liter eines Gases, in dem Monovinylacetylen anwesend war, entwickelt, was auf die symmetrische Struktur hinweist. Infolge der geringen Ausbeute an Gas — die Hauptmenge der Substanz war verkohlt — konnte aber aus diesem Ergebnis keine sichere Schlußfolgerung gezogen werden.

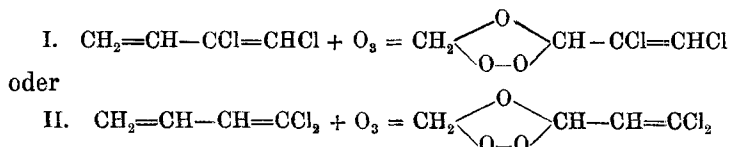
Die unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuche zur Kondensation mit Maleinsäureanhydrid ergaben ein negatives Resultat.

Die Versuche der Strukturbestimmung des Dichlorids durch das Anilid waren gleichfalls erfolglos. Nach Angaben von Muskat¹⁾ reagieren die α -Halogenderivate der Butadien-kohlenwasserstoffe mit Anilin; die β -Halogenverbindungen reagieren aber nicht mit Anilin, wie es von uns für das Chloropren festgestellt worden ist. Beim Stehen bei Raumtemperatur eines Gemisches des Dichlorids mit der doppelten theoretischen Menge Anilin schied sich im Laufe von 2 Wochen eine geringe Menge Anilinhydrochlorid vom Schmp. 198°C aus. Der Polymerisation des Dichlorids wegen gelang es aber nicht das Anilid zu isolieren. Die Behandlung mit Zn-Pulver im siedenden Alkohol blieb auch erfolglos.

Da sich die üblichen Verfahren zur Aufklärung der Struktur des Dihalogenderivates unbefriedigend erwiesen hatten, beschlossen wir folgende Methode anzuwenden. Wie bekannt, reagieren die konjugierten Bindungen mit Ozon nur an einer Bindung, indem sich nur ein Ozonmolekül anlagert. Die

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. **7**, 2860 (1933).

zweite Doppelbindung reagiert nur bei äußerst lang dauernder Einwirkung¹⁾. Man durfte nun erwarten, daß die Ozonanlagerung beim Dichlorbutadien nur an der einen Bindung stattfände, da die Ozonisierung an der die Halogene enthaltenden Doppelbindung besonders schwer verläuft. Wenn man also die Absorption des Ozons kontrollierte und nur die zur Absättigung einer Doppelbindung erforderliche Menge einleitete, durfte man hoffen, daß die Ozonanlagerung in 1,2-Stellung laut folgenden Formeln stattfände:



je nachdem seine Struktur symmetrisch oder unsymmetrisch ist. Das laut Gleichung I gebildete Ozonid müßte α,β -Dichloracrylsäure liefern, das nach Gleichung II entstandene dagegen β,β -Dichloracrylsäure. Diese beiden Säuren unterscheiden sich voneinander durch die Schmelzpunkte und andere Eigenschaften: die erstere schmilzt bei $85-86^\circ$ und ist in Wasser gut löslich; die letztere schmilzt bei $76-77^\circ$ und löst sich schwer in Wasser²⁾. Die von uns gewonnene Säure schmolz bei $85-86^\circ$, wurde aus dem Wasser isoliert und wurde außerdem als Säure charakterisiert. Dadurch ist festgestellt, daß das Dichlorid die symmetrische Struktur besitzt.

Beschreibung des Versuchs. Durch 10 g Dichlorid, in 50 ccm CCl_4 gelöst, wurde unter Kühlung ein Strom von ozonisiertem Sauerstoff mit einem Ozongehalt von 0,9 Gew.-% geleitet. Das Ozonisieren währte 14 Stunden; im ganzen wurden 180 Liter durchgeleitet, was 3,9 g Ozon entspricht. Schließlich wurde das CCl_4 im Vakuum verjagt; zum Rückstand wurden 40 ccm Wasser zugegeben, worauf das Gemisch unter Umrühren 3 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt wurde. Die abgekühlte Lösung wurde durch H_2O_2 bis zu völligem Abklingen der Aldehydreaktion oxydiert. Die wäßrige Lösung wurde von dem restlichen CCl_4 abgetrennt, filtriert,

¹⁾ Fonrobert, Das Ozon 137.

²⁾ Beilstein Bd. II, 401 (1920).

im Vakuum eingedampft und der Rückstand in einen Exsiccator gestellt. Beim Stehen fielen kleine weiße Krystalle aus, die bei $81,5\text{--}82^\circ$ schmolzen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus CCl_4 schmolzen die Krystalle bei $85\text{--}86^\circ$; sie waren in Wasser, Alkohol, Äther leicht, in CCl_4 schwer löslich; das entspricht der α, β -Dichloracrylsäure.

Vorläufig ermittelte Daten über die Polymerisation des α, β -Dichlorbutadiens

Beim Stehen polymerisiert sich diese Verbindung von selbst, und zwar wie es zu erwarten war, um ein Beträchtliches langsamer als Chloropren, und rascher als α -Chlorbutadien. Somit ist es seiner Polymerisationsgeschwindigkeit nach, zwischen das α -Chlorbutadien und das β -Chlorbutadien einzuordnen. Offensichtlich wird der Polymerisationsverlauf durch den Eintritt eines Halogens in α -Stellung in hohem Grade zurückgedrängt.

Beschreibung eines Polymerisationsversuches. 50 g Dichlorid wurden in einem 75 ccm fassenden Glas mit eingeschliffenem Stopfen unter Lichtzutritt und bei Raumtemperatur ($15\text{--}17^\circ$) stehen gelassen. Dabei verdickte sich das Produkt zu einer gelartigen, glasklaren Masse, die schließlich so zähe wurde, daß sie sich nicht mehr aus dem Glase ausgießen ließ. Nach 35 Tagen betrug der Gehalt an Polymeren 54% ; unter analogen Bedingungen polymerisiert sich Chloropren in 6 bis 7 Tagen. Das Polymere kann durch Alkohol oder durch Verdampfen des nicht in Reaktion getretenen Dichlorids isoliert werden. Wegen des hohen Siedepunkts des Dichlorids und der Schwierigkeit seiner Entfernung aus dem Kautschuk bevorzugten wir das erstere Verfahren. Mit überschüssigem Methyl- oder Äthylalkohol fällt das Polymere als weiße weiche Masse aus. Nach dem Abpressen des Alkohols wurde diese Masse zäher und kompakter. Das Produkt löst sich leicht in Chloroform, Benzol, CCl_4 und Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroleum und Benzin, in Aceton und Alkohol ist es völlig unlöslich. Nach Verdampfen der Lösungsmittel hinterbleibt ein durchsichtiges Häutchen, das am Glase leicht haften bleibt und gegen die verschiedenen chemischen Reagenzien, ja sogar gegen HF, sich beständig erweist.

Um den Einfluß einzelner, die Geschwindigkeit der Polymerisation bewirkenden Faktoren zu vergleichen, wurden folgende Versuche angestellt: 5 Portionen Dichlorid zu je 10 g wurden in gleich große Reagenzgläser eingeschmolzen und unter folgenden Bedingungen der Polymerisation überlassen: 1. In einem Thermostaten bei 30° C; 2. bei Raumtemperatur (17—18°); 3. bei Raumtemperatur unter Zugabe von 0,1% Benzoylsuperoxyd; 4. unter Belichtung mit einer 1000 Watt-Lampe bei 26° bis 28° C; 5. in einem Thermostaten bei 60° C.

Bei allen Proben wurde folgendes beobachtet: das Produkt verdickte sich und verwandelte sich zuerst in eine gelartige, dann in eine kompakte glasige Masse. Der Gehalt an Polymeren wurde durch Füllen mit Alkohol und durch Trocknen bis zu konstantem Gewicht bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

I. 85,8% II. 75,2% III. 82,6% IV. 94,2%

Probierglas 5 wurde am 6. Tage des Versuchs geöffnet, da der Inhalt sich gänzlich polymerisierte. Der Prozentgehalt an Polymeren betrug 80.

Dabei sei auf folgende Eigentümlichkeiten des α, β -Dichlorbutadienpolymeren im Vergleich zu dem Polychloropren verwiesen: Bei der Polymerisation des Chloroprens bildet sich zu Anfang ein α -Polymer, das sich im Laufe der weiteren Polymerisation in ein μ -Polymeres umwandelt. Letzterem kommt eine dreidimensionale Struktur zu, auf die seine vollkommene Unlöslichkeit zurückzuführen ist. Das Polymere des α, β -Dichlorbutadiens ergibt unter normalen Polymerisationsbedingungen kein solches Produkt von dreidimensionaler Struktur, es wird also unter diesen Reaktionsverhältnissen kein dem μ -Polymeren des Chloroprens analoges Polymer gebildet. Das zu 80% polymerisierte Produkt von Versuch 5 wurde 3 Tage lang in einer Krystallisierschale an der Luft stehen gelassen, also unter Bedingungen, die die Bildung eines unlöslichen μ -Polymeren begünstigen; es blieb aber in Chloroform und Benzol vollkommen löslich. Somit drängt die Anwesenheit des zweiten Halogens im Molekül nicht nur die Polymerisierbarkeit des monomeren Produktes zum linearen α -Polymeren zurück, sondern verhindert auch die Entstehung des dreidimensionalen μ -Derivates.

Ferner ist aus den oben angeführten Versuchen zu sehen, daß Temperaturerhöhung und Belichtung von hervorragender Bedeutung für den Polymerisationsverlauf sind. Die Zugabe eines Superoxyds beschleunigt aber die Polymerisation nur wenig.

Das Polymerisationsprodukt ist gegen Lufteinwirkung äußerst empfindlich und wird rasch dunkel, wenn die Polymerisation bei reichlichem Luftzutritt verläuft.

Walz- und Vulkanisierungsversuche

Aus dem Reaktionsprodukt, das zu 54% polymerisiert war, wurde das Polymere durch Alkohol gefällt und dieser aus der gefällten plastischen Masse zwischen kalten Walzen ausgepreßt. Das Walzen des Produktes verlief befriedigend; die Masse blieb nicht an den Walzen haften und bekam im Verlauf des Walzens eine gewisse Elastizität.

Die Mischung zum Zwecke des Vulkanisierens erfolgte laut folgender Vorschrift: 50 g Polymer, 10 g MgO, 2,5 g ZnO, 1 g Phenyl- β -naphthylamin (Neozon) und 2,5 g Kolophonium. Die Ingredientien sind in folgender Reihenfolge einzuführen: Der Kautschuk wird mit dem Neozon auf den Walzen gemischt und 10 Minuten lang gewalzt. Bei Zugabe des Neozons ergab sich eine Erwärmung der Masse, die gekühlt werden mußten. Zum Weichmachen des Kautschuks wurde Kolophonium zugegeben, worauf die übrigen Ingredientien eingeführt wurden. Beim Mischen war die Masse weich, jedoch nach Verlauf von einigen Minuten fellartig. Das Vulkanisieren erfolgte in einer Presse unter Druck von 2 kg während 65 Minuten. Nach dem Vulkanisieren wurde ein ebonitartiges Produkt erhalten.

Prüfung auf elektrischen Durchschlag¹⁾

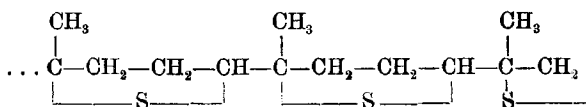
Die Leitfähigkeit einer Platte von 0,90 und 0,93 mm Dicke steigerte sich bei gleichmäßiger Erhöhung der Stromspannung um 1 kW/Sek. bei 3—4 kW so beträchtlich, daß der Strom

¹⁾ Sämtliche Prüfungen des Polymeren wurden im Laboratorium des Krassnij Treugolnik von Frl. Burowaja ausgeführt, wofür wir ihr unseren besten Dank aussprechen.

ausgeschaltet werden mußte. Der Ort des Durchschlages ist nicht festgestellt worden. Die Untersuchungen wurden im Öl zwischen Scheibenelektroden durchgeführt. Der spezifische Widerstand der Probe betrug $3,4 \cdot 10^{10} \Omega/\text{cm}$. Aus dieser Prüfung ergeben sich folgende Eigenschaften der Probe:

1. Genügend hohe elektrische Leitfähigkeit.
2. Geringer spezifischer Volumenwiderstand.
3. Beim Aufbewahren des Ebonits schwitzt es stark; läßt man aber die Platte einige Zeit in Wasser liegen, so wird kein weiteres Schwitzen beobachtet.

Somit ist es zu ersehen, daß das Polymere des α, β -Dichloridbutadiens, analog dem Polychloropren, lediglich auf thermischem Wege vulkanisiert werden kann und dazu keines Schwefels bedarf. Jedoch besteht der Unterschied von Chloropren darin, daß als Vulkanisierungsprodukt nicht Kautschuk, sondern Ebonit erhalten wird. Folglich bewirkt die Einlagerung eines zweiten Halogens in das Molekül eine erhebliche Änderung der Eigenschaften des Polymeren. Es wäre wohl von Interesse, diese Tatsache mit den von Thomas Midgley, Albert L. Henne und A. F. Shepard¹⁾ geäußerten Ansichten über die Strukturformel des Ebonits in Zusammenhang zu bringen. Auf Grund der durch trockene Destillation ermittelten Ergebnisse nehmen jene Verfasser eine Formel für das Ebonit an, in der Schwefel direkt mit dem Kohlenstoffatom der Kautschukmoleküle gebunden ist laut folgender Formel:



wobei sie die Möglichkeit der Bindungen zwischen den Ketten ausschließen.

Annehmbar bewirkt die Einfügung eines Halogenatoms in das Molekül des Chloroprens auf irgendwie eine Änderung der Eigenschaften des Chloroprenpolymeren. Ebenso wie infolge des Eintritts eines Halogens in die Moleküle des Butadiens die Verwendung des Schwefels für das Vulkanisieren über-

¹⁾ Midgley, Albert L. Henne u. A. F. Shepard, Amer. chem. Soc. 6, 1326 (1934).

flüssig wird und die erforderliche Struktur auch ohne Schwefel zustande kommt, so vermag der Eintritt eines zweiten Halogens dem Chloroprenkautschuk neue Eigenschaften zu verleihen, und zwar solche, die denen des Ebonits entsprechen. Somit ist die Rolle des Chlors in diesen Fällen eine gleiche wie die des Schwefels im Butadien und Isoprenkautschuk.

Bei einem 10-prozent. Schwefelgehalt wird aus dem letzteren vulkanisierter Kautschuk erhalten; steigt der Schwefelgehalt bis auf 50%, so entsteht Ebonit. Angesichts dieser Verhältnisse liegt die Vermutung nahe, daß der Schwefel mit dem Isopren eine analoge Valenzbindung eingeht, wie sie das Chlor im Chloropren- und Dichloridkautschuk besitzt.

Zusammenfassung

1. Die Gewinnung von Dichlor-1,2-butadien-1,3 durch Einwirkung von Monovinylacetylen auf ein Gemisch von CuCl_2 , CuCl und NH_4Cl ist äußerst schwierig, da die Reaktion von der Bildung eines Acetylentetrameren und eines Tetrachlorids begleitet ist.

2. Das Dichlor-1,2-butadien-1,3 kann hergestellt werden, indem man aus Monovinylacetylen durch Na- oder das K-Hypochlorit Chlor-1-vinyl-2-acetylen bereitet und daraus durch Anlagerung von HCl Dichlor-1,2-butadien-1,3 gewinnt.

3. Chlor-1-vinyl-2-acetylen ist eine Flüssigkeit vom Siedepunkt₇₆₀ 55—57° C:

D_{15}^{liq} 1,021; n_D^{20} 1,4698; MR. 23,61; Exaltation 0,64

Das Vorhandensein eines Chlors an der 3-fachen Bindung begünstigt im hohen Grade den Polymerisationsverlauf.

4. Dichlor-1,2-butadien-1,3 ist eine Flüssigkeit vom Sdp.₁₀₅ 60—65°:

D_{15}^{liq} 1,2070; n_D^{20} 1,5078; MR. 30,47

Die Strukturformel dieses Dichlorids wurde durch Überführung in α, β -Dichloracrylsäure (Schmp. 85—86°) ermittelt. Das Dichlorid unterliegt einer Autopolymerisation unter der Bildung eines kautschukartigen Polymeren, das beim Vulkanisieren Ebonit ergibt.