

# Über den Einfluß von Substituenten auf die Kohlenstoffdoppelbindung

---

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule  
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

Vorgelegt von

EMIL SUTER  
aus Kölliken (Aargau)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Staudinger

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz

---

230

Leipzig 1920  
Spamersche Buchdruckerei

Leer - Vide - Empty

MEINER LIEBEN MUTTER UND  
DEM ANDENKEN MEINES VATERS.

HERRN PROF. DR. H. STAUDINGER,  
auf dessen Anregung hin diese Untersuchung unternommen  
wurde, möchte ich auch an dieser Stelle für sein nie ermüdendes  
Interesse und die vielseitigen Anregungen, die er mir zuteil  
werden ließ, meinen besten Dank aussprechen.

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Theoretischer Teil:	
Einleitung . . . . .	9
I. Über die Polymerisation von Äthylenderivaten:	
1. Einteilung der Polymerisationsprozesse und Konstitution der Polymerisationsprodukte . . . . .	22
2. Einfluß von Substituenten auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von Äthylenderivaten . . . . .	33
II. Über die Anlagerung von Äthylenderivaten an Diphenylketen:	
1. Einfluß von Substituenten auf die Anlagerungsgeschwindigkeit von Äthylenderivaten an Diphenylketen . . . . .	46
2. Konstitution der Anlagerungsprodukte von Äthylenderivaten an Diphenylketen . . . . .	56
Zusammenfassung . . . . .	65
Experimenteller Teil:	
A. Untersuchungsmethoden:	
1. Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit von Äthylenderivaten . . . . .	75
2. Messung der Anlagerungsgeschwindigkeit von ungesättigten Verbindungen an Diphenylketen . . . . .	76
3. Darstellung der Reaktionsprodukte . . . . .	83
B. Zusammenstellung der Resultate der experimentellen Untersuchung . . . . .	84
I. Aliphatische Kohlenwasserstoffe und Halogenverbindungen . . . . .	85
II. Aliphatische Äther . . . . .	89
III. Aliphatische Ester . . . . .	91
IV. Styrolderivate . . . . .	96
V. Aromatische Ester . . . . .	110
VI. Cyclisch-ungesättigte Verbindungen . . . . .	112
VII. Butadienderivate . . . . .	118

Leer - Vide - Empty

## Theoretischer Teil.

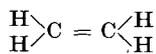
Leer - Vide - Empty

## Einleitung.

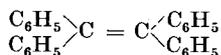
Organische Körper mit mehrfachen Bindungen sind durch das Bestreben charakterisiert, ihren Molekülen neue Bestandteile (Atome und Atomgruppen) anzugliedern. Sie addieren Halogen, Wasserstoff, Halogenwasserstoff; sie polymerisieren sich usw. Unter Verschwinden der mehrfachen Bindung streben sie einem höheren Sättigungsgrade zu.

Die Erfahrung lehrt jedoch, daß die Strukturformeln kein erschöpfendes Bild von den chemischen Eigenschaften der Körper mit mehrfachen Bindungen geben.

Die durch mehrfache Bindungen verknüpften Atome sind nämlich je nach den Atomen und Atomgruppen, welche an den mehrfach gebundenen Atomen haften, verschieden leicht additionsfähig. So addiert beispielsweise Äthylen glatt 2 Atome Brom. Diese für die mehrfache Bindung charakteristische Anlagerungsreaktion bleibt beim Tetraphenyläthylen aus.



Äthylen  
addiert Brom



Tetraphenyläthylen  
addiert Brom nicht.

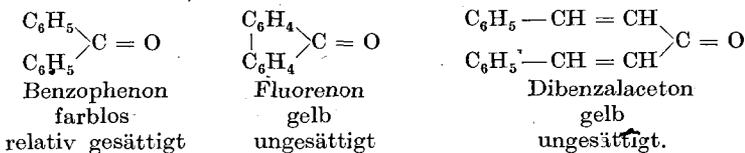
Man muß daher verschiedene Grade des ungesättigten Zustandes unterscheiden und dies kommt in den Strukturbildern ungenügend zum Ausdruck.

Nach der Thieleschen Theorie ist die Additionsfähigkeit der Körper mit mehrfachen Bindungen durch Reste freier Affinität, sog. Partialvalenzen, an der mehrfachen Bindung bedingt. Man könnte also den verschiedenen Grad des ungesättigten Zustandes durch eine verschiedene Größe der

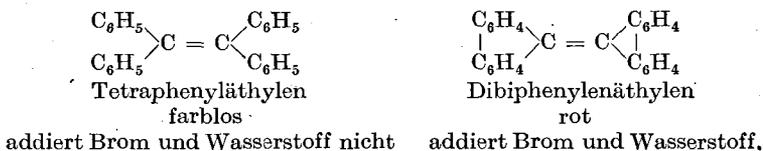
Partialvalenzen bildlich zum Ausdruck bringen, ein Vorschlag, der von Thiele<sup>1)</sup> herrührt und von Staudinger<sup>2)</sup> aufgenommen wurde.

Die Untersuchung der ungesättigten Körper ergab ferner, daß mehrfache Bindungen — es wurden hauptsächlich Körper mit Doppelbindungen untersucht und sie sollen im folgenden vorwiegend berücksichtigt werden — die wesentlichen Urheber der Farbe organischer Verbindungen sind. Nach einem Vorschlag von O. N. Witt nennt man daher die mehrfachen Bindungen, die Farbe hervorrufen, chromophore Gruppen. Erinnerung man sich, daß die mehrfache Bindung nur der bildliche Ausdruck dafür ist, daß eine Gruppe sich ungesättigt verhält, so ist also der ungesättigte Zustand wesentlich für das Auftreten von Farbe.

Man sollte daher erwarten, daß Einflüsse, welche den ungesättigten Zustand der chromophoren Gruppe steigern, auch die Farbe vertiefen. In der Tat beobachtet man vielfach, daß die ungesättigteren Verbindungen auch die farbigeren sind. So reagieren beispielsweise Fluorenon und Dibenzalacetone rascher mit Diphenylketen als Benzophenon:



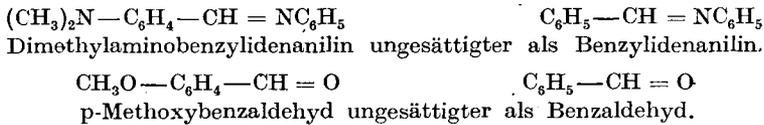
Im folgenden Beispiel kommt der Zusammenhang zwischen Farbe und ungesättigtem Charakter besonders deutlich zum Ausdruck: Das farblose Tetraphenyläthylen lagert Brom nicht an und läßt sich nicht reduzieren; das rote Dibiphenyläthylen dagegen addiert Brom und Wasserstoff:



<sup>1)</sup> Thiele, A. 306, 138 (1899).

<sup>2)</sup> Staudinger, Die Ketene. S. 97.

Schon früh ist man ferner darauf aufmerksam geworden, daß eine Vertiefung der Farbe organischer Verbindungen vielfach durch Einführung gewisser reaktionsfähiger Gruppen wie  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$  und ihrer Alkylderivate erzielt wird; von O. N. Witt sind daher diese Gruppen Auxochrome genannt worden. In Übereinstimmung mit den Spekulationen über die Beziehungen zwischen Farbe und ungesättigtem Zustand beobachtet man, daß mit der Farbvertiefung eine Steigerung des ungesättigten Zustandes des Chromophors parallel geht. Auch hier sollen aus der großen Zahl der zur Verfügung stehenden Beispiele nur wenige herausgegriffen werden. So reagiert Dimethylaminobenzylidenanilin rascher mit Diphenylketen als Benzylidenanilin, ebenso p-Methoxybenzaldehyd schneller als Benzaldehyd.



Wie also die Farbe vom Bau des Moleküls, mit andern Worten von den an der chromophoren Gruppe haftenden Atomen und Atomgruppen (Substituenten) stark abhängt, so wird auch der Grad des ungesättigten Zustandes einer bestimmten Gruppe durch Substituenten stark beeinflußt.

Es ist bei der großen Zahl der organischen Verbindungen auffallend, daß bisher noch relativ wenige vergleichende quantitative Versuche über den Einfluß von Substituenten auf den ungesättigten Zustand einer mehrfachen Bindung angestellt worden sind.

Staudinger und Mitarbeiter haben deshalb in den letzten Jahren systematische Untersuchungen in dieser Richtung ausgeführt.

Will man Klarheit in die hier bestehenden Zusammenhänge bringen, so ist es vor allem notwendig, den Grad des Ungesättigtseins, oder anders ausgedrückt, die Größe der Partialvalenzen quantitativ zu bestimmen.

Es ist schwierig, ein exaktes Maß für den ungesättigten Zustand zu finden.

Hier erinnern wir an das Verhalten des Dibiphenyl-  
äthylens und Tetraphenyläthylens (s. S. 10). Diese und andere  
bekannte Tatsachen legen die Frage nahe: Sind es die  
treibenden Kräfte oder die Reaktionshinderungen, welche  
den Verlauf organischer Reaktionen bestimmen? In dem  
einfachen Beispiel des Tetraphenyläthylens und Dibiphenyl-  
äthylens meint man, daß die Reaktionsgeschwindigkeit haupt-  
sächlich von den treibenden Kräften, die man durch die  
freien Partialvalenzen ausdrücken könnte, abhängig sei, daß  
dagegen die Reaktionswiderstände unter gleichen Verhält-  
nissen als mehr oder weniger konstante Größe betrachtet  
werden können. Danach wäre die Reaktionsgeschwindigkeit  
umgekehrt ein Maß für den ungesättigten Charakter.

Staudinger hat daher die Frage aufgeworfen, ob ein  
Zusammenhang zwischen ungesättigtem Zustand und Re-  
aktionsgeschwindigkeit bei ähnlichen Körpern bestehe.

Im allgemeinen kann man aus der Reaktionsgeschwindig-  
keit sichere Schlüsse auf die chemische Affinität nicht ziehen,  
denn man braucht sich ja nur der Tatsache zu erinnern,  
daß es katalytische Wirkungen gibt, die dadurch charakteri-  
siert sind, daß sie wohl die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht  
aber das chemische Potential verändern.

Man kann aber vorläufig die Annahme machen, daß der  
Sättigungszustand eines bestimmten Chromophors in erster  
Annäherung durch die Tendenz zu Anlagerungsreaktionen  
gemessen wird<sup>1)</sup>.

In den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen wurde also  
die Geschwindigkeit gemessen, mit der sich die durch Ein-  
führung verschiedener Substituenten entstandenen Repräsen-  
tanten einer bestimmten ungesättigten Gruppe an die Ketene,  
besonders an das relativ leicht zugängliche Diphenylketen,  
anlagern, mit der sie sich polymerisieren, mit der sie Sauer-  
stoff aufnehmen, mit der sie mit Diazoessigestern in Reaktion  
treten usw. und aus der größeren oder geringeren Reaktions-  
geschwindigkeit, mit der diese Umsetzungen verlaufen, auf

---

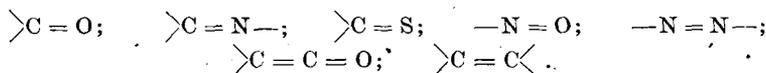
<sup>1)</sup> Ley, B. 51, 1817 (1918).

einen größeren oder geringeren ungesättigten Zustand der additionsfähigen Gruppe geschlossen.

Wenn unsere Arbeitshypothese zu Recht besteht, so müssen die beispielsweise an Diphenylketen sich rascher anlagernden Verbindungen auch gegen andere Körper reaktionsfähiger sein; sie müssen sich rascher polymerisieren usw.

An und für sich war es interessant, den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Bau kennen zu lernen, auch wenn sich die Arbeitshypothese als nicht brauchbar erwies; denn natürlich war es wichtig zu erfahren, wie die Geschwindigkeit einer Reaktion von der Konstitution unter sonst gleichen Bedingungen abhängt und das reiche Material der organischen Chemie erlaubte, die verschiedenartigsten Untersuchungen anzustellen.

Bisher wurden hauptsächlich Körper mit Doppelbindungen und von diesen die folgenden ungesättigten Gruppen in den Bereich der Untersuchung gezogen:



$>C=O$ . Am eingehendsten ist bisher die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe untersucht worden. Staudinger und Kon<sup>1)</sup> bestimmten die Anlagerungsgeschwindigkeit verschieden substituierter Carbonylverbindungen an Diphenylketen. Am wenigsten reaktionsfähig ist das Carbonyl in Säurederivaten, leichter reagieren die aromatischen Ketone, noch leichter setzen sich die Aldehyde mit Diphenylketen um, am reaktionsfähigsten ist das Carbonyl in Verbindungen mit einem System konjugierter und gekreuzter Doppelbindungen. Ordnet man die verschiedenen Carbonylverbindungen entsprechend ihrer Reaktionsfähigkeit, so erhält man folgende Tabelle:

Chinone	sehr reaktionsfähig	farbig
ungesättigte Ketone		
Aldehyde	↓	↓
Aromatische Ketone	abnehmend bis	
Säurederivate	wenig reaktionsfähig	farblos

<sup>1)</sup> Staudinger u. Kon, A. 384, 38 (1911); A. 387, 254 (1912).

Die Tabelle läßt ferner erkennen, daß die ungesättigteren Verbindungen die farbigeren sind, daß also zwischen der Farbe der Verbindungen und dem ungesättigten Zustand des Carbonyls ein Zusammenhang besteht.

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit in Übereinstimmung stehen die Resultate der Untersuchungen von Pfeiffer und Mitarbeitern<sup>1)</sup> über die Additionsfähigkeit von Aldehyden, Ketonen, Säuren, Estern, Amiden an Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid. Diese Forscher haben gefunden, daß die ungesättigten Ketone leichter Zinnsalz addieren als die Aldehyde, daß beide ein reaktionsfähigeres Carbonyl besitzen als die Säurederivate und daß mit der ungesättigteren Carbonylverbindung auch tiefer farbige Anlagerungsprodukte entstehen.

Gerade dieses gleichartige Verhalten verschieden substituierter Carbonylverbindungen gegen Diphenylketen einerseits, Zinntetrachlorid und -tetrabromid andererseits schien zu beweisen, daß die obenerwähnte Auffassung, wonach die verschiedene Reaktionsfähigkeit auf einem verschiedenen Sättigungszustand der reaktionsfähigen Gruppe beruht, zutreffend ist, und daß die Annahme erlaubt sei, daß Reaktionshinderungen von untergeordneter Bedeutung sind.

In der Hoffnung, ähnliche eindeutige Zusammenhänge auch bei den andern ungesättigten Systemen zu finden, wurde die Untersuchung auch auf die folgenden Chromophoren ausgedehnt:

$\text{>C} = \text{N} - ^2)$ . Das Resultat der Untersuchung über den Einfluß von Substituenten auf die  $\text{>C} = \text{N}$ -Bindung war, daß organische Substituenten wie Phenyl, die Cinnamerylgruppe usw. die Reaktionsfähigkeit der  $\text{>C} = \text{N}$ -Gruppe begünstigen, daß dagegen anorganische Substituenten reaktionshindernd wirken. Bei direkter Verknüpfung von auxochromen Gruppen mit dem Chromophor  $\text{>C} = \text{N}$ -, also in den Oximäthern und Hydrazonen, verschwindet die Reaktionsfähigkeit vollständig.

<sup>1)</sup> Pfeiffer, A. 376, 285 (1910); A. 383, 92 (1911).

<sup>2)</sup> H. Staudinger, Die Ketene. S. 104. — P. Kober, Diss. Straßburg 1909.

$>C = S^1$ ). Es stand hier nur ein relativ geringes Untersuchungsmaterial zur Verfügung. Die stark farbigen Thiocarbonylverbindungen, wie z. B. das blaue Thiobenzophenon, reagieren leicht mit Diphenylketen, die schwach farbigen, wie die Thioharnstoffe und Thiosäurederivate, schwer. Dieselben Beobachtungen wurden gemacht bei der Untersuchung der Anlagerung von Thiocarbonylverbindungen an Diazoverbindungen z. B. an Diphenyldiazomethan<sup>2</sup>).

— $N = O^3$ ). Auch hier war das zur Verfügung stehende Untersuchungsmaterial nicht so reichlich. Die farbigen aromatischen Nitrosoverbindungen setzen sich mit Diphenylketen, ebenso mit Diphenyldiazomethan, leicht um; die farblosen Nitrosamine und Salpetrigsäureester dagegen reagieren nicht. Auch sonst ist bekannt, daß die farbigen Nitrosoverbindungen allgemein reaktionsfähiger sind als die farblosen; sie polymerisieren sich beispielsweise leichter.

— $N = N^4$ ). Die Resultate auch dieser Untersuchung stimmen mit den Ergebnissen der früheren im großen und ganzen überein. Die anorganisch substituierten Azoverbindungen (Diazoamidoverbindungen, Tetrazene, Diazoäther) sind schwach farbig und mit Diphenylketen treten sie nicht in Reaktion. Die eigentlichen Azoverbindungen — hauptsächlich der starkfarbige Azodicarbonester — reagieren leicht mit Diphenylketen. Auffallend ist hier nur, daß das farblose Azodibenzyl  $C_6H_5CH_2 - N = N - CH_2C_6H_5$  sich so leicht mit Diphenylketen umsetzt.

Die Untersuchung über den Einfluß von Substituenten auf die Azogruppe wurde von J. Wulkan<sup>5</sup>) weitergeführt und

<sup>1</sup>) Siegwart, Diss. Zürich 1917. — Staudinger, Die Ketene. S. 88.

<sup>2</sup>) Auffallend ist hier nur, daß Dimethoxythiobenzophenon und Tetramethyldiaminothiobenzophenon Diphenyldiazomethan langsamer addieren als Thiobenzophenon, aber auch heller gefärbt sind. (Vgl. Diss. von J. Siegwart, S. 58).

<sup>3</sup>) Staudinger u. Jelagin, B. 44, 365 (1911). — K. Miescher, Diss. Zürich 1918.

<sup>4</sup>) Casas y Ros, Diss. Basel 1918. — J. Wulkan, Diss. Zürich 1918.

<sup>5</sup>) J. Wulkan, Diss. Zürich 1918.

ausgedehnt, indem er auch Diazoverbindungen mit Azokörpern zur Reaktion brachte. Doch erfolgte hier nur Umsetzung mit Azodicarbonester und ähnlichen carbonylsubstituierten Azoverbindungen.

Über die Kohlenstoffdoppelbindung liegen noch die wenigsten systematischen Untersuchungen vor, so vielfach im allgemeinen die Reaktionen der Kohlenstoffdoppelbindung untersucht worden sind.

Besprechen wir zunächst einmal die Ketengruppe, weil hier schon eine Reihe systematischer Untersuchungen vorliegen, so fällt auf, daß die Verhältnisse nicht mehr so einfach liegen.

$\text{>C} = \text{C} = \text{O}$ . Staudinger und Klever<sup>1)</sup> haben die Ketene in zwei Gruppen eingeteilt: Aldoketene und Ketoketene.

Die Aldoketene sind farblose Körper; sie zeigen nicht die große Mannigfaltigkeit der Reaktionen wie die Ketoketene. Sie sind z. B. nicht autoxydabel, reagieren nicht mit den verschiedenen ungesättigten Verbindungen, haben aber große Tendenz, sich zu polymerisieren, zeigen also in dieser Hinsicht große Reaktionsfähigkeit.

Die Ketoketene sind farbige Körper und zeigen in mancher Beziehung auch größere Reaktionsfähigkeit als die Aldoketene; sie addieren leicht Sauerstoff, lagern sich an viele ungesättigte Körper mehr oder weniger leicht an.

H. Schneider<sup>2)</sup> hat diese Untersuchungen auch noch auf zahlreiche neue Ketene ausgedehnt. Er machte hauptsächlich Versuche, anorganisch substituierte Ketene herzustellen und kam dabei zu dem überraschenden Resultat, daß anorganische Substituenten hier im Gegensatz zu den oben besprochenen Gruppen die Reaktionsfähigkeit der Ketengruppe stark erhöhen. So sind anorganisch disubstituierte Ketene wie Dichlorketen und Diäthoxyketen wegen ihrer großen Tendenz zur Polymerisation überhaupt nicht zu fassen.

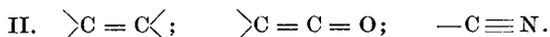
<sup>1)</sup> Staudinger u. Klever, B. 41, 906 (1908).

<sup>2)</sup> H. Schneider, Diss. Zürich 1916.

Eine vergleichende Betrachtung der Körper mit Doppelbindungen veranlaßte H. Schneider, „die Doppelbindungen in zwei Gruppen einzuteilen, auf welche anorganische und organische Substituenten ganz verschiedenartig einwirken:



Die Vertreter dieser Klasse liefern bei Einführung von Wasserstoff und organischen Resten reaktionsfähige, zum Teil sich leicht polymerisierende Körper, während anorganische Substituenten deren Beständigkeit wesentlich erhöhen.



Gerade umgekehrt äußert sich die eben erwähnte Wirkung besonders der anorganischen Substituenten bei der Äthylen- und Ketengruppe und ihrem Verhalten schließt sich weiter die Nitrilgruppe an. Hier führen anorganische Substituenten zu Körpern, die sich vor den organisch substituierten durch größere Polymerisationsfähigkeit entsprechend größerer Unbeständigkeit auszeichnen.“

Diese Beobachtungen zeigen, daß es wichtig ist, daß der Einfluß von Substituenten auf die Äthylenbindung untersucht wird<sup>1)</sup>.

$\text{>C} = \text{C}<$ . Über den Einfluß von Substituenten auf die Kohlenstoffdoppelbindung liegen noch relativ wenige systematische Untersuchungen vor. Zwar sind Untersuchungen über das Verhalten der Äthylenderivate sehr zahlreich; aber es erscheint charakteristisch für diese Arbeiten, daß man immer nur eine bestimmte Gruppe von Verbindungen in den Bereich der Untersuchung gezogen, dagegen nie versucht hat, festzustellen, wie die wichtigsten Substituenten den Verlauf irgendeiner der charakteristischen Reaktionen der Äthylenbindung unter sonst gleichen Bedingungen beeinflussen. Da ja die oben erwähnten Doppelbindungen bei Anwesenheit organischer und anorganischer Substituenten verschieden reagieren, so wäre es gegeben gewesen, den Einfluß dieser

<sup>1)</sup> Vielleicht ergeben sich so Anhaltspunkte, wie die Wirkung der auxochromen Gruppen im Benzolkern erklärt werden könnte. H. Schneider hat bereits Andeutungen darüber gemacht.

Substituenten auch auf die Kohlenstoffdoppelbindung zu beachten. Aber in dieser Richtung sind die bisherigen Untersuchungen mangelhaft durchgeführt. Betrachten wir zunächst:

a) Die Addition von Wasserstoff an die Kohlenstoffdoppelbindung (Reduktion).

Skita<sup>1)</sup> hat in seinem Buch über die katalytische Reduktion organischer Verbindungen ein reiches Material über die Reduktion von Äthylenderivaten zusammengetragen; aber völlig fehlt eine Zusammenstellung, welche Äthylenverbindungen leicht, welche schwer reduzierbar sind, wie mit andern Worten die Substituenten die  $C = C$ -Gruppe in dieser Hinsicht beeinflussen. Die gleichen Bemerkungen könnten zu dem Buche von Sabatier<sup>2)</sup> über die Katalyse in der organischen Chemie gemacht werden.

Es wäre von großem Interesse, wenn einmal die verschieden substituierten organischen Verbindungen unter ganz gleichartigen Bedingungen nach irgendeiner Methode hydriert würden.

Thiele<sup>3)</sup> hat darauf aufmerksam gemacht, daß  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren sich mit Natriumamalgam reduzieren lassen, während dies bei anderen Carbonylverbindungen nicht möglich ist, was er mit seiner Theorie der Partialvalenzen in einfacher Weise erklärt. Ferner wird in einer weiteren Arbeit<sup>4)</sup> darauf hingewiesen, daß die Kondensationsprodukte des Cyclopentadiens, Indens und Fluorens durch Aluminiumamalgam in feuchtem Äther leicht reduziert werden, sofern die außerhalb des Ringes liegende Fulvendoppelbindung noch Phenyl oder Carboxyl trägt, während andere Kohlenwasserstoffe wie Diphenylbutadien, Anthracen, Tetraphenyläthylen unter den gleichen Bedingungen nicht hydriert werden.

Klages<sup>5)</sup> hat auf die verschiedene Reduzierbarkeit der Styrole aufmerksam gemacht.

<sup>1)</sup> Skita, Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen. Stuttgart 1912.

<sup>2)</sup> Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie. Leipzig 1914.

<sup>3)</sup> Thiele, A. **306**, 101 (1899); B. **35**, 2320 (1902).

<sup>4)</sup> Thiele u. Bühner, A. **347**, 249 (1906).

<sup>5)</sup> Klages, B. **37**, 1721 (1904).

### b) Anlagerung von Brom.

Über die Addition von Brom an die Äthylenbindung liegen die relativ genauesten Untersuchungen vor. Es wurden hauptsächlich nur halogensubstituierte Äthylenderivate untersucht; Sauerstoffsubstituierte wie z. B. der Vinyläthyläther fehlen.

H. Bauer<sup>1)</sup>, Bauer und Moser<sup>2)</sup> haben gefunden, daß die Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, vermindert wird, wenn an den beiden Kohlenstoffatomen eine Anhäufung von COOH- bzw. COOR-Gruppen, Phenylresten, Brom- und Chloratomen stattgefunden hat. In gewissen Fällen wirken Alkylreste in Verbindung mit obigen Gruppen in ähnlicher Weise.

Hofmann und Kirmreuther<sup>3)</sup> haben den Einfluß der Chlorsubstitution im Äthylen auf die Additionsfähigkeit an Brom untersucht.

Sudborough und Thomas<sup>4)</sup> haben nachgewiesen, daß  $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren Brom rascher addieren als die entsprechenden  $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren.

Wie man sieht, liegen hier keine umfassenden Arbeiten vor. Es wurden nur bestimmte Gruppen von Verbindungen willkürlich herausgegriffen, die Untersuchung wurde aber nicht auf die wesentlichen Typen ausgedehnt. Von einer weiteren Diskussion dieser Arbeiten wird daher hier abgesehen.

### c) Addition von Malonester, Hydroxylamin, Ammoniak, Diazoessigester.

Von einer Reihe von Forschern (Vorländer, Posner und Mitarbeitern) wurde die Anlagerung von Hydroxylamin, Malonester usw. an die Kohlenstoffdoppelbindung untersucht. Es wurde nachgewiesen, daß nur  $\alpha\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen addieren. Nach Thiele sind alle diese Additionsvorgänge so aufzufassen, daß eine Anlagerung in 1,4-Stellung eintritt; man hat es also nicht mit

<sup>1)</sup> H. Bauer, B. 37, 3317 (1904); J. pr. (2) 72, 201 (1905).

<sup>2)</sup> Bauer u. Moser, B. 40, 918 (1907).

<sup>3)</sup> Hofmann u. Kirmreuther, B. 42, 4481 (1909).

<sup>4)</sup> Sudborough u. Thomas, Journ. 97, 715, 2450 (1910).

einer Addition an die C = C-Gruppe zu tun. Wir gehen daher auf diese Arbeiten nicht näher ein.

Die Einwirkung von Diazoessigester ist von Buchner<sup>1)</sup> in einzelnen Fällen studiert worden. Er gibt an, daß speziell  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren, ferner die aromatischen Kohlenwasserstoffe sich mit Diazoessigester umsetzen, während die aliphatischen Kohlenwasserstoffe nicht reagieren. Muntwyler<sup>2)</sup> hat die Sache näher studiert mit dem Resultat, daß auch Äthylenderivate mit konjugierter Doppelbindung mit Diazoessigester in Reaktion treten. Auch hier wurde indessen nur ein beschränktes Material in den Bereich der Untersuchung gezogen.

#### d) Autoxydation.

Untersuchungen über die Autoxydation von Äthylenderivaten liegen vielfach vor. Prodrom<sup>3)</sup> hat eine große Reihe unter gleichen Bedingungen untersucht. Ein allgemeines Ergebnis ließ sich aus dieser Untersuchung nicht gewinnen. Er zeigte, daß asymmetrische Verbindungen unbeständiger sind als symmetrische; ferner wies er darauf hin, daß in manchen Fällen ein Zusammenhang zwischen Polymerisation und Autoxydation bestehe, derart, daß die leichter polymerisierbaren Körper auch autoxydabler seien. Auch hier sind leider sauerstoffsubstituierte Äthylenderivate nicht untersucht.

#### e) Polymerisation.

Zahlreiche Untersuchungen liegen über die Polymerisation von Äthylenderivaten vor. Sie sollen im nächsten Abschnitte besprochen werden.

Dieser Überblick zeigt, daß im Vergleich zu der großen Zahl von Körpern mit Kohlenstoffdoppelbindungen noch relativ wenige exakte und vollständige vergleichende Untersuchungen zur Lösung der Frage vorliegen, wie Substituenten die Additionsfähigkeit der Äthylenbindung beeinflussen. Das liegt zum Teil daran, daß es schwierig ist, eindeutige Reak-

<sup>1)</sup> Siehe Literaturverzeichnis, B. 50, 1873 (1918).

<sup>2)</sup> Muntwyler, Diss. Zürich 1917.

<sup>3)</sup> Prodrom, Diss. Zürich 1913.

tionen zu finden; denn nur dann, wenn Nebenreaktionen tunlichst ausgeschlossen werden, wird man eindeutige Resultate erwarten dürfen.

Als eindeutig verlaufende Reaktionen sind die Polymerisation von Äthylenverbindungen und ihre Anlagerung an Diphenylketen zu betrachten.

Dies führte Herrn Prof. Dr. H. Staudinger dazu — damit die Frage einmal gründlich studiert würde — eine Preisarbeit mit folgender Problemstellung vorzuschlagen: Es ist die Anlagerung von Äthylenderivaten an Diphenylketen zu untersuchen, um Beziehungen zu der Polymerisation zu finden.

Die vorliegende Arbeit ist der Lösung dieser Aufgabe gewidmet. Leider fiel sie in die Kriegezeit und mußte mehrmals unterbrochen werden. Sie ist daher nicht so weit gediehen, wie ursprünglich geplant war.

Die nachfolgenden Darlegungen nun sind in drei Abschnitte gegliedert:

Der erste Abschnitt handelt von der Polymerisation. Er berichtet über die bisher bekannten Tatsachen, bringt eine neue Klassifikation der Polymerisationsprozesse; die eigenen Versuche werden besprochen.

Der zweite Abschnitt enthält eine Darlegung der Resultate der Untersuchung über den Einfluß von Substituenten auf die Anlagerungsgeschwindigkeit von Äthylenderivaten an Diphenylketen und der Beziehungen zwischen Polymerisation und Anlagerung. Daran schließt sich eine Diskussion über die Konstitution der Anlagerungsprodukte.

In einem Schlußkapitel endlich werden die wesentlichen Resultate dieser Arbeit zusammengefaßt.

---

# I. Über die Polymerisation von Äthylen-derivaten.

## 1. Einteilung der Polymerisationsprozesse und Konstitution der Polymerisationsprodukte.

So wichtig auf den ersten Blick die Polymerisation von Äthylenderivaten für die Harz- und Kautschukbildung usw. ist, so zahlreich die bisher beobachteten Tatsachen sind, so fehlt bis jetzt eine zusammenfassende Darstellung auf diesem Gebiet.

Es soll deshalb nachfolgend versucht werden, zusammenzustellen, was bisher bekannt ist, und vor allem soll festgelegt werden, was man unter Polymerisation zu verstehen hat, da eine Klärung der Begriffe auch hier notwendig erscheint.

Einige Forscher nennen alle Reaktionen Polymerisationen, durch die ein Zusammenschluß von einfacheren Molekülen zu komplexen Molekülen von derselben analytischen Zusammensetzung wie das monomolekulare Ausgangsprodukt stattfindet. Andere Autoren<sup>1)</sup> bezeichnen nur solche Vorgänge als Polymerisationen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das komplexe Molekül leicht in die einfachen

---

<sup>1)</sup> Betreffend die Definition des Begriffes Polymerisation vgl. A. Franke, Polymerisation und Depolymerisation, in: Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. II, S. 268.

Moleküle zurückverwandelt werden kann; alle jene Prozesse, bei welchen die Vereinigung mehrerer Moleküle derselben Substanz in der Weise erfolgt, daß die einfachen Moleküle nicht mehr regeneriert werden können, werden von diesen Autoren Kondensationen genannt. Ob diese Einteilung durchgeführt werden kann, erscheint zweifelhaft; denn es ist eine Frage der Stabilität der Polymerisationsprodukte, ob bei höherer Temperatur Entpolymerisation eintritt oder nicht. Muß auf hohe Temperatur erhitzt werden, bis Depolymerisation erfolgt, so ist auch die Möglichkeit für die Zersetzung in anderer Richtung gegeben. Man wird entsprechend der ganz verschiedenen Stabilität der Polymeren auch alle Abstufungen von leicht eintretender bis ausbleibender Entpolymerisation erwarten dürfen.

Der Begriff der Kondensation wiederum schließt nach andern Forschern nur diejenigen Vorgänge in sich, durch die ein Zusammenschluß von Molekülen unter Abspaltung von Wasser, Ammoniak, Alkohol usw. stattfindet.

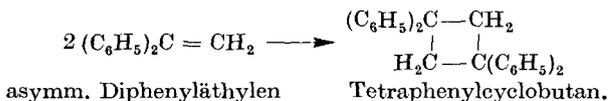
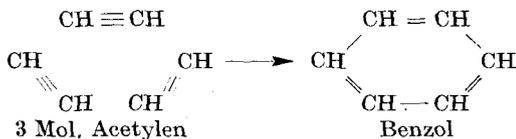
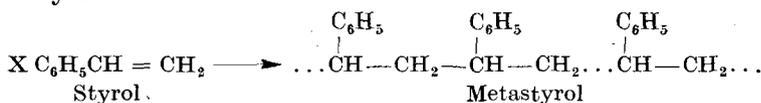
Man ersieht aus diesen Darlegungen, daß der Begriff der Polymerisation noch nicht eindeutig festgelegt ist, daß namentlich Polymerisation und Kondensation nicht scharf auseinandergehalten werden.

Will man zur Untersuchung des Einflusses von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung die Neigung zur Polymerisation messend verfolgen, so ist es unumgänglich, die beiden Vorgänge zu trennen.

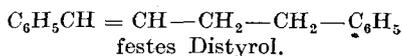
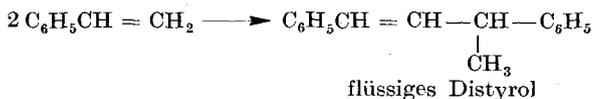
Wir beschränken den Begriff der Polymerisation auf solche Reaktionen, die dadurch charakterisiert sind, daß zwei oder mehrere Moleküle derselben Art zusammentreten, ohne daß die Konstitution der Einzelmoleküle an sich eine wesentliche Änderung erfährt. Wenn dagegen zwei oder mehrere Moleküle derselben (natürlich auch verschiedener) Art in der Weise vereinigt werden, daß eine Verschiebung in der Struktur der Einzelmoleküle eintritt, so sprechen wir von Kondensation.

So ist die Bildung von Metastyrol aus Styrol eine Polymerisation, ebenso auch die von Benzol aus Acetylen,

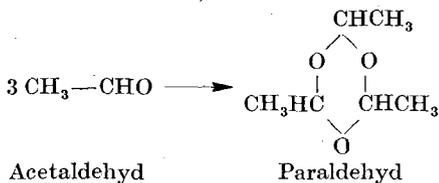
von Tetraphenylcyclobutan aus asymmetrischem Diphenyl-  
äthylen:



Die Entstehung der beiden Distyrole<sup>1)</sup> aus Styrol dagegen  
ist eine Kondensation:



Um noch von andern Gruppen Beispiele anzuführen, so  
ist die Aldolbildung eine Kondensationsreaktion, weil eine  
Verschiebung in der Konstitution der Einzelmoleküle eintritt;  
die Paraldehydbildung dagegen und die Bildung von Para-  
formaldehyd aus Formaldehyd sind Polymerisationen; die  
Formosebildung wiederum ist eine Kondensation:



<sup>1)</sup> Stobbe, A. 371, 287 (1909).



## Polymerisation zu Ringen.

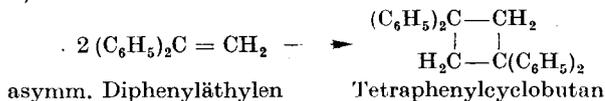
### a) Vierringe.

Diese Polymeren haben die Tendenz, sich mehr oder weniger leicht zu entpolymerisieren. Staudinger hat darauf hingewiesen, daß Vierringe relativ leicht in zwei ungesättigte Verbindungen aufgespalten werden nach folgendem Schema:

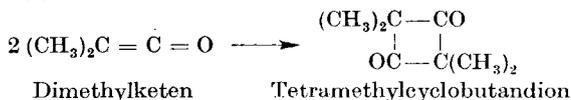


Bei Äthylenderivaten ist die Polymerisation zu Vierringen häufig beobachtet worden.

So geht das asymmetrische Diphenyläthylen durch Polymerisation in ein Cyclobutanderivat, das Tetraphenylcyclobutan<sup>1)</sup> über:



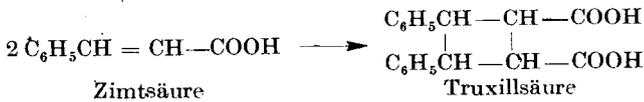
Bekannt ist ferner, daß die Ketene sich zu Vierringen polymerisieren<sup>2)</sup>; Dimethylketen beispielsweise geht in Tetramethylcyclobutandion über:



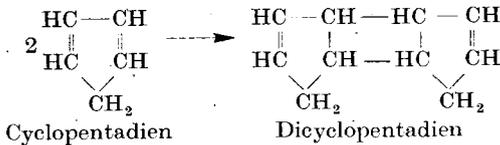
Erwähnenswert ist ferner der Übergang von Zimtsäure in Truxillsäure:

<sup>1)</sup> Hildebrand, Diss. Straßburg 1909.

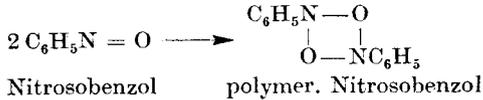
<sup>2)</sup> Schroeter (B. 49, 2697) hat vor einiger Zeit die Ansicht geäußert, daß die polymeren Ketene keine Cyclobutanderivate seien, sondern daß sie durch Molekularvalenzen zusammengehaltene Polymoleküle enthalten. Zu dieser Auffassung wurde Schroeter durch das Verhalten der dimeren Ketene, speziell ihre leichte Depolymerisation, geführt. Diese Auffassung ist ausgeschlossen, denn es gibt alle Übergänge von leicht bis sehr schwer depolymerisierenden dimeren Ketenen. Der Einwand von Schroeter ist nicht stichhaltig, denn die von ihm untersuchten Vierringe sind Cyclobutanderivate und diese sind nicht ohne weiteres mit den Cyclobutanderivaten vergleichbar.



Auch cyclisch-ungesättigte Verbindungen bilden ringförmig konstituierte Polymere. Cyclopentadien beispielsweise geht in Dicyclopentadien über:



Vierringbildung tritt auch bei andern Gruppen ein. Die dimolekularen Nitrosoverbindungen sind evtl. als Vierringe zu formulieren:



### b) Sechsringe.

Hier sind einzureihen die Polymerisation von Acetylen zu Benzol, von Acetaldehyd zu Paraldehyd, von Cyansäure zur Cyanursäure usw., die schon oben (s. S. 24) formuliert worden sind.

Zum Teil tritt hier mehr oder weniger leicht Entpolymerisation ein wie beim Paraldehyd und bei der Cyanursäure; zum Teil sind die Sechsringe stabiler als die Vierringe.

### Polymerisation zu hochmolekularen Körpern.

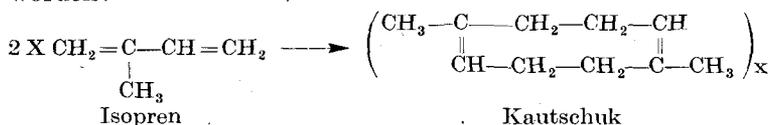
Hier sind beispielsweise der Kautschuk, das Polymerisationsprodukt des Isoprens, das Metastyrol, das durch Polymerisation von Styrol entsteht, der Paraformaldehyd, die polymeren Zimtester usw. einzureihen.

Über die Konstitution dieser Körper herrscht noch Unklarheit<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> In diesem Zusammenhange sei noch auf folgendes aufmerksam gemacht: Alle Äthylenderivate (so z. B. Styrol und Derivate, Vinylbromid, Vinylacetat, Isopren usw.) geben bei der Polymerisation hochmolekulare Körper. Dimolekulare Polymere liefern nur Cyclo-

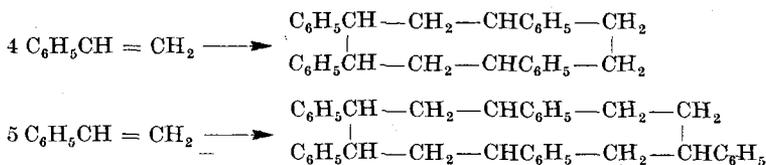
Von verschiedenen Forschern ist versucht worden, für diese Stoffe ebenfalls Ringformeln aufzustellen.

Für den Kautschuk ist von Harries<sup>1)</sup> anfänglich die Struktur eines Dimethylcyclooctadiens in Betracht gezogen worden:



Später nahm Harries an, daß die Ringgliederzahl größer als 8 sei.

Unter Berücksichtigung des chemischen Verhaltens haben Stobbe und Posnjak<sup>2)</sup> die folgenden cyclischen Formeln für das Metastyrol aufgestellt:



und ähnliche cyclische Formeln mit zwölf und mehr Kohlenstoffatomen als Ringglieder für  $(\text{C}_8\text{H}_8)_x$ , wo  $x$  größer als 5 ist.

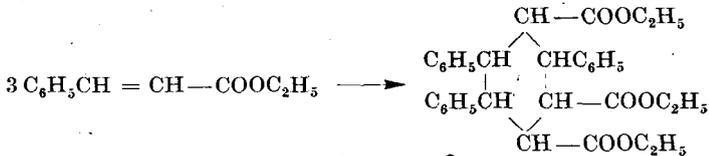
Untersuchungen, die C. Liebermann<sup>3)</sup> in Gemeinschaft mit Mitarbeitern über die polymeren Zimtester ausgeführt hat, veranlaßten ihn, beispielsweise für den polymeren Zimtsäureäthylester folgende Strukturformel eines Hexahydrobenzolderivates vorzuschlagen:

pentadien, Fulven, asymmetr. Diphenyläthylen, Zimtsäure, Phenylbutadien. Es ist aber nicht etwa so, daß die Körper mit konjugierten Doppelbindungen dimolekulare Produkte liefern. Styrol (mit einem System konjugierter Doppelbindungen) liefert ein hochmolekulares Produkt; Phenylbutadien (ebenfalls mit einem System konjugierter Doppelbindungen) polymerisiert sich zu einem Dimeren. Zwischen Konstitution des Ausgangskörpers und Art des Polymerisationsverlaufes besteht also anscheinend kein Zusammenhang.

<sup>1)</sup> Harries, B. **37**, 2708 (1904); **38**, 1195 (1905); A. **383**, 157 (1911).

<sup>2)</sup> Stobbe u. Posnjak, A. **371**, 268 (1909).

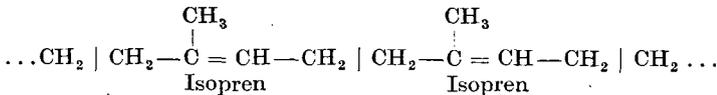
<sup>3)</sup> Liebermann, B. **44**, 841 (1911); **46**, 1055, 1645, 2084 (1915).



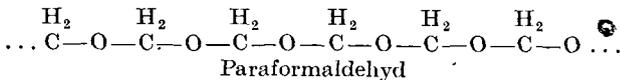
Liebermann hat die Molekulargewichte der polymeren Zimtester zu bestimmen versucht. Für den polymeren Zimtsäureallylester beispielsweise findet er folgende Werte: 847; 1003; 971; 987; 684; 656; 757. Wir kommen unten darauf zurück.

Die Formulierung von Kautschuk, Metastyrol, der polymeren Zimtester usw. als Sechs-Acht-24-Ringe usw. erscheint uns nicht haltbar. Die chemische Formel ist der bildliche Ausdruck für die Entstehungs- und Umwandlungsmöglichkeiten eines Körpers.

Wie entstehen diese hochmolekularen, amorphen Stoffe? Man muß annehmen: durch Zusammenlagerung einiger hundert Moleküle des monomolekularen Ausgangskörpers. Will man sich bildlich veranschaulichen, wie die Zusammenlagerung etwa erfolgt, so kann man, wie es Staudinger<sup>1)</sup> im Anschluß an einen Vorschlag von Pickles<sup>2)</sup> getan hat, annehmen, daß beispielsweise die Isoprenmoleküle sich bei der Polymerisation zu Kautschuk in 1,4-Stellung vereinigen. Man kommt so zu folgender Formulierung:

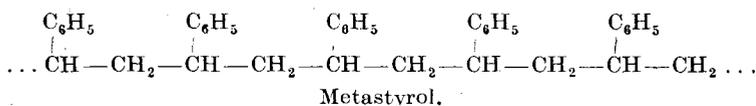


Ganz analog kann man sich die Bildung von Paraformaldehyd aus Formaldehyd, von Metastyrol aus Styrol vorstellen:



<sup>1)</sup> Staudinger, Kautschuksynthese. Vortrag. Schweiz. Chem.-Ztg. 1919, Nr. 1—6.

<sup>2)</sup> Pickles, Soc. 97, 1085 (1910).



Nach Wechsler<sup>1)</sup> muß man sich vorstellen, daß das durch die Vereinigung der Einzelmoleküle entstandene komplexe Molekül eine einer Schnecke oder Spiralfeder ähnliche Form hat.

Alle diese hochmolekularen, amorphen Substanzen nun sind kolloide Systeme. Die Probleme, die die Polymerisation zu hochmolekularen Körpern aufgibt, können wohl durch Anwendung kolloidchemischer Hilfsmittel am besten einer Klärung zugänglich gemacht werden<sup>2)</sup>. Charakteristisch für Systeme, wie sie im Kautschuk, Metastyrol usw. vorliegen, ist, daß disperse Phase und Dispersionsmittel die gleiche analytische Zusammensetzung haben. Es sind sog. Isodispersoide.

Vom kolloidchemischen Standpunkt bietet die Polymerisation beispielsweise von Isopren zu Kautschuk folgendes Bild (Wo. Ostwald): Zu Anfang des Polymerisationsprozesses liegt eine Emulsion von polymerisiertem Kohlenwasserstoff im monomolekularen Ausgangsprodukt vor. Bei fortgesetzter Polymerisation nimmt die disperse Phase zu. Die polymeren Tröpfchen vereinigen sich zu Netzen, dann findet ein Zusammenschluß zu Waben statt. Es tritt eine Umkehrung in der Struktur ein, indem nun die monomolekulare Form in das Gelgerüst der polymeren als Tröpfchen eingeschlossen ist. Disperse Phase ist nunmehr die monomere Form, die polymere ist Dispersionsmittel.

Äußerlich beobachtet man folgendes: Anfänglich liegt eine leicht bewegliche Flüssigkeit vor. Während des Polymerisationsprozesses nimmt die Viskosität zu; es werden alle Stadien bis zu einem harten Endprodukt durchlaufen. Das

<sup>1)</sup> Wechsler, Chem. News **100**, 379 (1910).

<sup>2)</sup> Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 1911. Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 1915. Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie, 1913. — R. Ditmar, Der Kautschuk. Eine kolloidchem. Monographie 1912.

in einem mittleren Stadium der Polymerisation vorliegende Produkt weist Eigenschaften auf, die mit denen des natürlichen Kautschuks am meisten übereinstimmen.

Was hier für das System Isopren  $\longrightarrow$  Kautschuk dargelegt wurde, gilt auch für die Systeme Styrol  $\longrightarrow$  Metastyrol, Zimtester  $\longrightarrow$  polymer. Zimtester usw.

Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß es sich bei den Polymerisationen, die von einfachen Molekülen zu hochmolekularen Körpern führen, um Übergangserscheinungen zwischen molekulardispersen, kolloiddispersen und grobdispersen Systemen handelt. Es hat danach keinen Sinn, von irgendeinem Zwischenprodukt, einem „Zwölfer“ von bestimmter chemischer Konstitution zu sprechen, wie dies Kronstein tut. Vom kolloidchemischen Standpunkt erscheint die von Kronstein vorgeschlagene Klassifizierung der Polymerisationsprozesse als unhaltbar. Es hat auch keinen großen Sinn, mit diesen Systemen Molekulargewichtsbestimmungen vorzunehmen. Man wird gewisse Gefrierpunktsdepressionen oder Siedepunkterhöhungen beobachten, wenn neben der polymeren dispersen Phase noch monomeres Dispersionsmittel vorhanden ist. Die auf diesem Wege gefundenen Molekulargewichte sind ganz zufällige, starken Schwankungen unterworfenen Zahlen, wie ja die von Liebermann und Mitarbeitern an polymeren Zimtestern ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen zur Genüge beweisen. Nimmt man die Molekulargewichtsbestimmungen mit dem vom monomolekularen Ausgangsprodukt befreiten Endprodukt vor, so beobachtet man keine oder nur ganz geringfügige Änderungen der physikalischen Konstanten, wie dies z. B. Stobbe und Posnjak<sup>1)</sup> für das reine Metastyrol, Staudinger und Ott<sup>2)</sup> für die Malonsäureanhydride nachgewiesen haben.

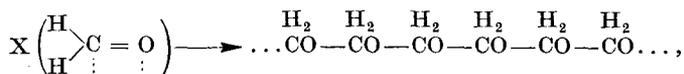
Betrachtet man die zu hochmolekularen, amorphen Körpern führenden Polymerisationen vom kolloidchemischen Standpunkt, so hat man entschieden den Vorteil einer

<sup>1)</sup> Stobbe u. Posnjak. A. 371, 265 (1909).

<sup>2)</sup> E. Ott, Diss. Straßburg 1909.

rationellen und zwanglosen Zusammenfassung von Erscheinungen, die vom rein chemischen Standpunkt aus isoliert nebeneinander stehen.

Betrachten wir nochmals die Bildung von Paraformaldehyd aus Formaldehyd, die nach unserer Auffassung durch Zusammenschluß einiger hundert Einzelmoleküle erfolgt,



so wird sich der Strukturchemiker daran stoßen, daß an den Enden eines derartigen Systems freie Valenzen auftreten; dies sollte in einer erhöhten Reaktionsfähigkeit zum Ausdruck kommen.

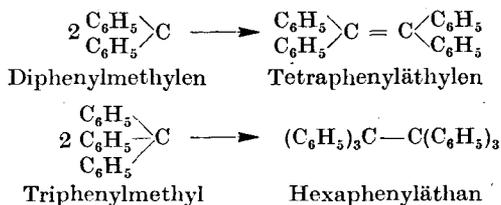
Wir halten diesen Einwand für unberechtigt. Die Reaktionsfähigkeit der  $x$  Einzelmoleküle ist zufolge der  $2x$  freien Valenzreste gegenüber derjenigen eines Einzelmoleküls mit nur 2 freien Valenzresten stark gesteigert. Sind aber in einem mehrhundertfachen Moleküle nur eine, resp. zwei reaktionsfähige Stellen vorhanden, so ist die Reaktionsfähigkeit *mehrhundertfach geringer, und das stimmt mit der Beobachtung überein, daß die hochmolekularen Körper weniger reaktionsfähig sind als das monomolekulare Ausgangsprodukt, daß sie aber andererseits die Reaktionen des monomolekularen Körpers zeigen können. Die Annahme, daß an den Enden des Systems eine Absättigung stattfindet, ist völlig unnötig.*

Unsere Auffassung hat noch einen weiteren Vorteil: Man beobachtet bei der Herstellung der hochmolekularen Körper häufig ein starkes Schwanken der physikalischen wie der chemischen Eigenschaften dieser Stoffe. Es liegt zur Erklärung dieser Beobachtung nahe, anzunehmen, daß die Größe der Moleküle je nach der Art der Polymerisation stark wechselt. Bei anorganischen Kolloiden, wie z. B. beim kolloiden Gold, ist es ja hinlänglich bekannt, daß die Eigenschaften eine Funktion der Größe der Goldteilchen sind.

Die Polymerisation kann bei Doppelbindungen nie zu niedermolekularen Ketten erfolgen. Ein di- oder trimolekularer Formaldehyd von offener Konstitution ist nicht beständig;

es tritt Absättigung zu einem Ring ein. Das oben Gesagte ist daher dahin einzuschränken, daß die zwei reaktionsfähigen Stellen beim Formaldehyd nicht zwei freien Valenzen entsprechen, da ja, worauf Thiele schon hinwies, die Doppelbindung mehr Energie beansprucht als eine einfache Bindung und nur Valenzreste übrigbleiben. Es werden also nur offene Ketten von sehr großer Molekülgröße beständig sein.

Der Vollständigkeit halber sei angeführt, daß offene Ketten nur entstehen können, wenn Radikale sich vereinigen, wie z. B. Diphenylmethylen zu Tetraphenyläthylen, Triphenylmethyl zu Hexaphenyläthan usw.



Die Untersuchung der Polymerisationsprozesse kann nach zwei Richtungen erfolgen. Entweder man richtet das Augenmerk vorwiegend auf die Frage nach der Natur der Polymerisationsprodukte, oder man lenkt die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf den quantitativen Verlauf der Polymerisation, seine Abhängigkeit von äußeren Bedingungen wie Licht, Wärme, katalytisch wirkenden Beimengungen, vom Bau des Moleküls usw.

In der vorliegenden Arbeit habe ich mich nur mit der quantitativen Seite des Problems befaßt. Die Untersuchung der Polymerisationsprodukte soll evtl. später in Angriff genommen werden.

## 2. Einfluß von Substituenten auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von Äthylenderivaten.

Allgemeines. Die verschiedenen Äthylenderivate zeigen ganz verschiedene Polymerisationsfähigkeit. Sie hängt einmal vom Bau des Moleküls, dann aber auch von den äußeren Bedingungen ab.

Über den Einfluß der äußeren Bedingungen sind schon eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt worden. Stark beschleunigend wirkt oft das Licht. Wie die Geschwindigkeit aller chemischen Reaktionen wird auch die Polymerisationsgeschwindigkeit durch Temperatursteigerung erhöht. In diesem Zusammenhang sei an die Untersuchungen von Stobbe und Mitarbeitern über den Einfluß von Temperatur und Beleuchtung auf den Polymerisationsverlauf von Styrol und Cyclopentadien erinnert, ferner an die Arbeiten von Kronstein über die Polymerisation verschiedener Äthylenverbindungen und an die von C. Liebermann und Mitarbeitern über die Polymerisation von Zimtestern, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen wird. Bekannt sind auch die verschiedenen Arbeiten über die Polymerisation des Isoprens zu Kautschuk unter verschiedenen äußeren Bedingungen. Von großem Einfluß sind vielfach auch Beimengungen, die katalytisch wirken können. Gerade bei der Kautschukbildung wurden Untersuchungen über den Einfluß von Beimengungen auf die Polymerisation des Isoprens ausgeführt. Von besonderer Bedeutung ist in dieser Beziehung die Wirkung von Sauerstoff. Lautenschläger<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, daß Polymerisationen durch gleichzeitig verlaufende Autoxydationsprozesse beschleunigt werden.

Was aber den Einfluß von Substituenten auf die Polymerisationsfähigkeit von Äthylenderivaten betrifft, so liegen darüber noch keine umfassenden Untersuchungen vor<sup>2)</sup>.

Es ist von Interesse zu wissen, ob zwischen der Art, Stellung, Zahl der Substituenten und ihrer Wirkung auf die Polymerisationsgeschwindigkeit bestimmte Zusammenhänge bestehen.

Schon eine qualitative Durchmusterung des bereits vorliegenden Tatsachenmaterials weist darauf hin, daß die Art der Substituenten von Einfluß auf die Polymerisationsfähigkeit ist. Vinylbromid polymerisiert rascher als Äthylen;

---

<sup>1)</sup> Lautenschläger, Diss. Karlsruhe 1913.

<sup>2)</sup> Lautenschläger hat bereits einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt.

Brom an Stelle von Wasserstoff wirkt also polymerisationsbeschleunigend. Die Polymerisationsfähigkeit wird stark erhöht durch Einführung einer Phenylgruppe, wie das Beispiel des Styrols lehrt.

Die Abhängigkeit der Polymerisationsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung von der Stellung der Substituenten<sup>1)</sup> geht aus folgenden Beispielen hervor: Methylenmalonester ist unbeständiger als Fumarester, ebenso asymmetr. Dibromäthylen ungesättigter als symmetr. Dibromäthylen. Aber auch die Zahl der Substituenten kann von großer Wirkung sein. So ist asymmetr. Diphenyläthylen ein viel beständigerer Körper als Styrol. Endlich erweist sich die relative Stellung der Doppelbindungen zueinander als maßgebender Faktor. So ist allgemein bekannt, daß Isopren (mit einem System konjugierter Doppelbindungen) rascher polymerisiert als Äthylen (mit einer einfachen Doppelbindung) und gerade diese Butadienderivate sind vielfach untersucht worden.

Diese qualitativen Beobachtungen hat Lautenschläger durch quantitative Versuche gestützt. Er hat aber das Augenmerk hauptsächlich auf die Beziehungen zwischen Polymerisation und Autoxydation gerichtet.

Das bis jetzt vorliegende Tatsachenmaterial ist nicht umfassend genug, als daß man daraus bestimmte Gesetzmäßigkeiten ableiten könnte. Ich habe daher die Untersuchung auf eine größere Zahl verschieden substituierter Äthylenderivate ausgedehnt, und die folgenden Substituenten in verschiedener Zahl und Stellung an Stelle von Wasserstoff in das Äthylen eingeführt:

1. Anorganische Substituenten: Cl; Br; NO<sub>2</sub>; OCH<sub>3</sub>; OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.
2. Organische Substituenten: CH<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; CH = CH<sub>2</sub>.
3. Die Carbäthoxygruppe: COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

In den Kreis der Untersuchung wurden sodann noch einige cyclisch-ungesättigte Verbindungen gezogen, Körper,

---

<sup>1)</sup> Auf diese Tatsache hat Michael, J. pr. 60, 409 (1899) bereits aufmerksam gemacht.

bei denen die Kohlenstoffdoppelbindung einem Ring einverleibt ist.

Die Arbeitsmethode ist die, welche Lautenschläger zur Durchführung seiner Versuche ausgearbeitet hat. Die Substanz wird unter konstanten äußeren Bedingungen (konstante Temperatur, Ausschluß von Licht und Luft) erhitzt und der nach einer bestimmten Zeit polymerisierte Teil dadurch bestimmt, daß der nicht polymerisierte Teil abdestilliert wird und beide Teile getrennt gewogen werden. Diese Methode ist im experimentellen Teil genauer beschrieben.

Die Tabelle I gewährt einen Überblick über die gewonnenen Resultate<sup>1)</sup>.

Tabelle I.

### Polymerisation von Äthylenderivaten.

#### 1. Aliphatische Kohlenwasserstoffe und Halogenverbindungen.

Untersuchte Substanz	Polymer. Menge in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	15 Stunden	6 Tagen
Trimethyläthylen . . . . .	—	4
Vinylbromid . . . . .	—	19
sym. Dichloräthylen . . . . .	—	2
sym. Dibromäthylen . . . . .	—	2
asym. Dibromäthylen <sup>2)</sup> . . . . .	—	—
Trichloräthylen . . . . .	—	2
Tetrachloräthylen . . . . .	—	2
Allylbromid . . . . .	—	4

#### 2. Aliphatische Äther.

Untersuchte Substanz	Polymer. Menge in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	15 Stunden	6 Tagen
Vinyläthyläther . . . . .	—	7
Allyläthyläther . . . . .	—	8

<sup>1)</sup> In der Tabelle I sind, da sie nur den nachfolgenden vergleichenden Betrachtungen als Grundlage dient, nur die Reaktionszeiten 15 Stunden und 6 Tage aufgenommen worden. Bezüglich weiterer Versuchsdaten, siehe den experimentellen Teil.

<sup>2)</sup> Zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

## 3. Aliphatische Ester.

Untersuchte Substanz	Polymer. Menge in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	15 Stunden	6 Tagen
Acrylsäureester . . . . .	—	68
Crotonsäureester . . . . .	—	4
Ölsäureester . . . . .	—	4
Fumarester . . . . .	—	5
Maleinester . . . . .	—	10
Methylenmalonester <sup>1)</sup> . . . . .	—	—
Äthylentetracarbonester . . . . .	—	0

## 4. Styrolerivate.

Untersuchte Substanz	Polymer. Menge in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	15 Stunden	6 Tagen
Styrol . . . . .	100	—
$\alpha$ -Methylstyrol . . . . .	—	11
$\beta$ -Methylstyrol . . . . .	—	4
p-Methylstyrol . . . . .	100	—
$\alpha$ -Methoxystyrol . . . . .	—	17
$\beta$ -Methoxystyrol . . . . .	—	16
p-Methoxystyrol . . . . .	79	—
$\alpha$ -Chlorstyrol <sup>2)</sup> . . . . .	—	—
$\beta$ -Chlorstyrol . . . . .	—	11
p-Chlorstyrol . . . . .	86	—
$\beta$ -Nitrostyrol . . . . .	4	—
asym. Diphenyläthylen . . . . .	—	9
Stilben . . . . .	—	0
Zimtsäuremethylester . . . . .	—	0

## 5. Aromatische Ester.

Untersuchte Substanz	Polymer. Menge in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	15 Stunden	6 Tagen
Zimtsäuremethylester . . . . .	—	0
$\delta$ -Phenyl- $\Delta^{\alpha}$ -Pentensäureester . . . . .	—	7
$\delta$ -Phenyl- $\Delta^{\beta}$ -Pentensäureester . . . . .	—	15
Benzalmalonester . . . . .	—	4

<sup>1)</sup> Methylenmalonester polymerisiert sich sehr schnell (innerhalb 1—2 Stunden); quantitativ nicht untersucht.

<sup>2)</sup>  $\alpha$ -Chlorstyrol zersetzt sich beim Erhitzen auf 130°.

## 6. Cyclisch-ungesättigte Verbindungen.

Untersuchte Substanz	Polymer. Menge in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	15 Stunden	6 Tagen
Tetrahydrobenzol . . . . .	—	2
Cyclopentadien <sup>1)</sup> . . . . .	—	—
Inden . . . . .	—	20
$\alpha$ -Methylfuran . . . . .	—	7
Cumaron . . . . .	—	2
Thiophen . . . . .	—	0
Pyrrrol . . . . .	—	5
N-Methylpyrrrol . . . . .	—	3

## 7. Butadienderivate.

Untersuchte Substanz	Polymer. Menge in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	15 Stunden	6 Tagen
Isopren . . . . .	—	62
Methylisopren . . . . .	—	18

## a) Einfluß der Stellung der Substituenten auf die Polymerisationsgeschwindigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung.

Relativ am einfachsten und eindeutigsten liegen die Verhältnisse, wenn man den Einfluß der Stellung der Substituenten auf die Polymerisationsfähigkeit von Äthylenderivaten untersucht.

Michael<sup>2)</sup> hat bereits darauf aufmerksam gemacht, daß asymmetrisch gebaute Moleküle im allgemeinen reaktionsfähiger sind als die entsprechenden symmetrisch gebauten. Diese Regel scheint auch in der Tendenz zur Polymerisation zum Ausdruck zu kommen. Asymmetrisches Diphenyläthylen polymerisiert sich schneller als Stilben, Methylmalonester leichter als Fumar- und Maleinester,  $\alpha$ -Methylstyrol rascher als  $\beta$ -Methylstyrol.  $\alpha$ -Chlorstyrol ist unbeständiger als  $\beta$ -Chlorstyrol; die Polymerisation des ersteren konnte allerdings nicht messend verfolgt werden, da es eine tiefgreifende Zersetzung erleidet. Das Verhalten des asymmetrischen und

<sup>1)</sup> Vgl. Stobbe, A. **391**, 151 (1912). Cyclopentadien polymerisiert sich sehr rasch.

<sup>2)</sup> Michael, J. pr. (2) **60**, 409 (1899).

des symmetrischen Dibromäthylens fügt sich ebenfalls dieser Regel. Hierher gehört vielleicht auch das Isopren, das infolge seines asymmetrischen Baues unbeständiger ist als das symmetrisch konstituierte Methylisopren.

Hier sind auch die folgenden bekannten Beispiele einzu-reihen: Crotonsäureester ist, nach Literaturangaben zu schließen, beständiger als der Methacrylsäureester, der Atropasäureester unbeständiger als der Zimtester<sup>1)</sup>.

Auffallend ist das Verhalten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methoxystyrol, die keine deutlichen Unterschiede in der Polymerisationsgeschwindigkeit aufweisen. Bei längerem Stehen erweist sich  $\beta$ -Methoxystyrol sogar als unbeständiger als  $\alpha$ -Methoxystyrol. Die oben angeführte Regel ist also nicht von allgemeiner Gültigkeit.

Die Resultate der Untersuchung über den Einfluß der Stellung der Substituenten werden schließlich noch in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Symmetrisch	Polymer. Geschw.	Asymmetrisch	Polymer. Geschw.
$\text{BrHC} = \text{CHBr}$	sehr gering	$\begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{Br} \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$	zersetzt sich
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	sehr gering	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$ <sup>2)</sup>	gering
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	gering	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$	sehr groß
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCH}_3$	sehr gering	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$	gering
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCl}$	gering	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$	zersetzt sich
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHOCH}_3$	gering	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$	gering
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$	sehr gering	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$	gering
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	sehr gering	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$ <sup>3)</sup>	gering

<sup>1)</sup> Methacrylsäureester und Atropasäureester wurden aus Zeitmangel nicht untersucht.

<sup>2)</sup> Wislicenus u. Moyon, B. 30, 1227 (1897).

<sup>3)</sup> Liebermann, B. 28, 138 (1895).

## b) Polymerisation von Styrolderivaten.

Da das Styrol sich sehr leicht polymerisiert und Styrol-derivate zum Teil leicht zugänglich sind, wurde eine größere Reihe von Styrolderivaten untersucht, in der Hoffnung, allgemeine Zusammenhänge zu finden (vgl. Tabelle II).

Tabelle II.

## Polymerisation von Styrolderivaten.

Untersuchte Substanz	Polymer. Menge in Proz. des Gesamtumsatzes nach					
	1 Std.	3 Std.	6 Std.	15 Std.	3 Tagen	6 Tagen
Styrol . . . . .	21	45	—	100	—	—
$\alpha$ -Methylstyrol . . . . .	—	—	—	2	5	11
$\beta$ -Methylstyrol . . . . .	—	—	—	0	2	4
p-Methylstyrol . . . . .	—	50	72	100	—	—
$\alpha$ -Methoxystyrol . . . . .	—	—	—	—	—	17
$\beta$ -Methoxystyrol . . . . .	—	—	—	4	10	16
p-Methoxystyrol . . . . .	—	32	52	79	—	—
$\alpha$ -Chlorstyrol <sup>1)</sup> . . . . .	—	—	—	—	—	—
$\beta$ -Chlorstyrol . . . . .	—	—	—	0	4	11
p-Chlorstyrol . . . . .	28	56	74	86	—	—
$\beta$ -Nitrostyrol . . . . .	—	—	—	4	—	—
asym. Diphenyläthylen . . . . .	—	—	—	2	6	9
Stilben . . . . .	—	—	—	—	—	0
Zimtsäuremethylester . . . . .	—	—	—	—	—	0

Untersucht wurden einmal Styrol, p-Chlor-, p-Methyl- und p-Methoxystyrol. Man sollte erwarten, daß vor allem das p-Methoxystyrol unbeständiger sei als Styrol, weil die Methoxygruppe in p-Stellung in anderen Fällen die Reaktionsfähigkeit erhöht. So ist der p-Methoxybenzaldehyd reaktionsfähiger als Benzaldehyd. Hier ist es gerade umgekehrt. p-Methoxystyrol polymerisiert sich langsamer als Styrol. Von großem Interesse wäre auch eine Untersuchung der Polymerisationsfähigkeit von p-Dimethylaminostyrol, das aber nicht bekannt ist.

Betrachtet man weiter Styrol-derivate, die in der Seitenkette substituiert sind, so beobachtet man, daß sie beständiger

<sup>1)</sup> Zersetzt sich beim Erhitzen auf 130°.

sind als Styrol. Nur Styrole vom Typus  $R-CH=CH_2$ , also mit unveränderter Seitenkette, zeigen große Tendenz zur Polymerisation. Die in der Seitenkette substituierten Styrole unterscheiden sich nicht stark in ihrer Polymerisationsfähigkeit.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methoxystyrol,  $\beta$ -Chlorstyrol<sup>1)</sup>, ebenso die beiden Methylstyrole polymerisieren alle recht langsam.

Auf das auffallende Verhalten der Methoxystyrole wird an anderer Stelle eingegangen.

Bedeutend schwächt die Phenyl- und die Carbäthoxygruppe. Zimtester und Stilben sind beständige Körper. Nur asymmetrisches Diphenyläthylen und Atropasäureester<sup>2)</sup> polymerisieren sich, wenn auch nur langsam. Der stabilisierende Einfluß der Gruppe  $COOC_2H_5$  wird ebenfalls an anderer Stelle näher besprochen.

### c) Einfluß von anorganischen Substituenten.

H. Schneider<sup>3)</sup> hat nachgewiesen, daß die anorganisch substituierten Ketene außerordentlich unbeständig sind. Dichlorketen und Diäthoxyketen sind infolge ihrer großen Polymerisationsfähigkeit nicht erhältlich.

Es war deshalb von Interesse, den Einfluß anorganischer Substituenten auch auf die Kohlenstoffdoppelbindung genauer zu untersuchen.

Die Halogenäthylene sind, wie schon bekannt, zum Teil unbeständige Körper, die sich leicht polymerisieren; es kommt wesentlich auf die Zahl und Stellung der Substituenten an. Unbeständig sind Vinylbromid, Vinylchlorid<sup>4)</sup> und das asymmetrische Dibromäthylen. Das letztere ist allerdings der Messung nicht zugänglich.

Beständig sind dagegen wieder die höher bromierten und chlorierten Äthylene. Dichloräthylen, Trichloräthylen, Tetrachloräthylen und symmetrisches Dibromäthylen sind beständige Körper.

1)  $\alpha$ -Chlorstyrol ist der Messung nicht zugänglich.

2) Nach Literaturangaben zu schließen.

3) H. Schneider, loc. cit.

4) Quantitativ nicht untersucht.

Während aus dem beständigen Äthylen bei Eintritt von Halogen das unbeständige Vinylchlorid resp. Vinylbromid entsteht, bilden sich bei Einführung von Halogen in die Seitenkette des Styrols beständige Körper.  $\beta$ -Chlorstyrol zeigt nur sehr geringe Tendenz zur Polymerisation; über die Polymerisationsfähigkeit von  $\alpha$ -Chlorstyrol läßt sich nichts Bestimmtes sagen, weil es sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt.

Allylbromid, bei dem das Halogen in der Seitenkette steht, ist natürlich beständig im Vergleich zum Vinylbromid. Erwähnt sei noch, daß die Polymerisation des Vinylbromids, wie es scheint, weniger durch Erhitzen als durch Belichten hervorgerufen wird. Dasselbe trifft anscheinend auch für die Vinylester zu, denn nach Patentschriften von Griesheim-Elektron gehen die Vinylester beim Belichten in hochmolekulare, harzartige Stoffe über.

Sehr überraschend war dann der Befund bei der Prüfung des Vinyläthyläthers. Wir dachten eine sehr unbeständige Verbindung zu bekommen; sie polymerisiert sich aber beim Erhitzen nicht. Der Vinyläthyläther ist so beständig wie der Allyläthyläther, bei dem die Gruppe  $OC_2H_5$  in der Seitenkette steht.

Vinylacetat stand leider nicht zur Verfügung.

Auch ist auffallend, daß  $\alpha$ -Methoxystyrol und  $\beta$ -Methoxystyrol so beständig sind, besonders wenn man an die Unbeständigkeit der entsprechend substituierten Ketene denkt. Besonders interessant wäre auch eine Untersuchung der Ketenacetale, die den sauerstoffsubstituierten Ketenen entsprechen. Sie sind indessen zu wenig bekannt.

#### d) Einfluß von konjugierten Doppelbindungen.

Organische Körper mit einem System konjugierter Doppelbindungen sind im allgemeinen reaktionsfähiger als solche mit einer einfachen Doppelbindung, worauf in einer Arbeit von Staudinger und Kon hingewiesen ist.

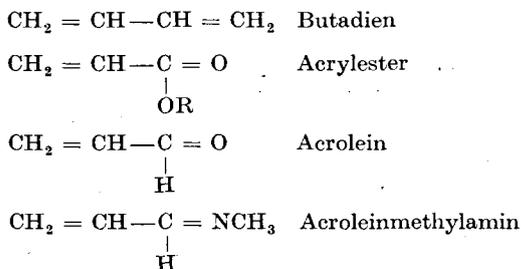
Hier reihte sich auch sehr gut ein, daß Butadienderivate sich leichter polymerisieren als die entsprechenden Äthylen-

verbindungen. Man könnte vielleicht auch die große Polymerisationsfähigkeit des Styrols im Vergleich zum Äthylen auf das System konjugierter Doppelbindungen zurückführen. Beim Aufstellen allgemeiner Regeln muß man aber vorsichtig sein. So ist das Phenylbutadien, qualitativen Beobachtungen nach zu schließen, wieder beständiger als Styrol.

e) Einfluß der Carbäthoxylgruppe  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Führt man die Gruppe  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  in das Äthylen ein, so wird die Polymerisationsfähigkeit erhöht. Acrylester polymerisiert sich schnell. Man könnte das damit erklären, daß wir hier ein konjugiertes System von Doppelbindungen haben.

Man könnte so Acrylester mit Acrolein und Acroleinmethylamin, welche letztere Stoffe sich auch leicht zu hochmolekularen kautschukartigen Stoffen polymerisieren, in Zusammenhang bringen, wie dies die folgende Tabelle veranschaulicht:



Aber auch hier muß man in der Formulierung derartiger Verallgemeinerungen vorsichtig sein, denn bei Einführung von zwei Carbäthoxylgruppen kann man vom Acrylester einmal zu dem sehr unbeständigen Methylmalonester gelangen; sind dagegen die beiden Estergruppen symmetrisch verteilt, so resultieren beständige Verbindungen, obwohl auch hier konjugierte Systeme vorliegen. Ebenso sind ganz beständig der Zimtester, der Benzalmalonester — hier ist das unbeständige Styrol durch Einführung einer resp. zweier Estergruppen stabilisiert — und der Crotonsäureester.

Die nachstehende Tabelle gibt wieder einen Überblick:

	→	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$	unbeständig
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ beständig	→	$\text{H}_2\text{C} = \text{C} \begin{cases} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	sehr unbeständig
	→	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} - \text{HC} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$	beständig
	→	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HC} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$	beständig
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HC} = \text{CH}_2$ unbeständig	→	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HC} = \text{C} \begin{cases} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	beständig
$\text{CH}_3\text{HC} = \text{CH}_2$ beständig	→	$\text{CH}_3\text{HC} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$	beständig

Diese kleine Tabelle legt schon zur Genüge dar, daß auf diesem Gebiet weitergehende Schlüsse irgendwelcher Art mit äußerster Vorsicht zu ziehen sind.

Schließlich wurden noch der  $\alpha\beta$ -ungesättigte resp.  $\beta\gamma$ -ungesättigte Phenylpentensäureester untersucht. Es sind beständige Körper; ebenso der Ölsäureester. Gar keine Neigung zur Polymerisation zeigt der Äthylentetracarbonsäureester.

#### f) Polymerisation von ungesättigten Ringkörpern.

Cyclopentadien ist ein sehr unbeständiger Körper; er polymerisiert sich leicht. Man kann dieses Verhalten auf das konjugierte System zurückführen. Unbeständig sind auch die Cyclopentadienderivate, beispielsweise die Fulvene, die nicht untersucht wurden, anscheinend aber etwas stabiler sind als das Cyclopentadien selbst.

Das Inden, in dem die eine Doppelbindung des Cyclopentadiens aufgehoben ist, und das gewissermaßen dem Dicyclopentadien entspricht, ist relativ beständig.

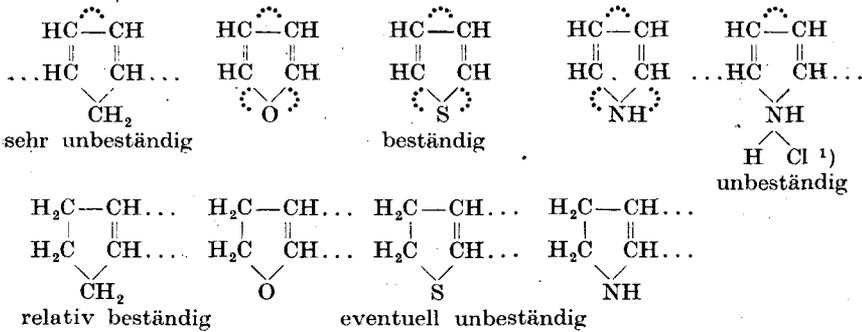
Tetrahydrobenzol ist beständig; Dihydrobenzol sollte noch untersucht werden.

Sehr interessant ist das Verhalten der untersuchten heterocyclischen Ringe. Sie sind alle stabil.

In Anlehnung an einen Vorschlag von Ciamician<sup>1)</sup> könnte man versuchen, die relativ große Beständigkeit von Furan, Thiophen, Pyrrol darauf zurückzuführen, daß die in

<sup>1)</sup> Ciamician, B. 37, 4252 (1904).

1,4-Stellung auftretenden Reste freier Affinität durch die Atome O, S, N gebunden werden, während im Cyclopentadien ein solcher Affinitätsausgleich mit dem entsprechenden Kohlenstoffatom nicht möglich ist. Ist diese Auffassung zulässig, so müßten die Dihydroderivate des Thiophens, Furans, Pyrrols ebenfalls große Neigung zur Polymerisation zeigen, da alsdann ein Ausgleich der Partialvalenzen nicht möglich wäre.



Vergleichende Untersuchungen in dieser Richtung sind bisher noch nicht ausgeführt worden.

<sup>1)</sup> Pyrrol in saurer Lösung ist sehr unbeständig. Man könnte dies so erklären, daß infolge des Überganges des Stickstoffatoms in den fünfwertigen Zustand ein Ausgleich der Partialvalenzen an den beiden  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen mit solchen am Stickstoffatom ausgeschlossen ist.

## II. Über die Anlagerung von Äthylenderivaten an Diphenylketen.

### I. Einfluß von Substituenten auf die Anlagerungsgeschwindigkeit von Äthylenderivaten an Diphenylketen.

Allgemeines. Die von Staudinger entdeckte Körperklasse der Ketene zeichnet sich bekanntlich durch große Reaktionsfähigkeit und eine große Mannigfaltigkeit in ihren Umsetzungen aus, die darauf zurückzuführen ist, daß die Kohlenstoffdoppelbindung der Ketengruppe  $\text{>C} = \text{C} = \text{O}$  einen hohen Grad des Ungesättigtseins aufweist.

So addieren sich an die Äthylenbindung leicht Wasser, Alkohole, primäre und sekundäre Amine, Säuren, Halogen, wobei sich Essigsäurederivate bilden.

Eine der interessantesten Reaktionen der Ketene, besonders der Ketoketene, beruht auf ihrer Fähigkeit, sich an ungesättigte Bindungen aller Art anzulagern. Die Additionsreaktionen beispielsweise an Körper mit den ungesättigten Gruppen  $\text{>C} = \text{C}<$ ;  $\text{>C} = \text{O}$ ;  $\text{>C} = \text{S}$ ;  $\text{>C} = \text{N}-$ ;  $-\text{N} = \text{O}$ ;  $-\text{N} = \text{N}-$  usw. lassen sich quantitativ verfolgen, da die nach einer bestimmten Reaktionsdauer noch vorhandene Menge des Ketens durch Überführung in die entsprechende Säure und Titration der letzteren und somit auch der Grad der Umsetzung leicht bestimmt werden kann. Man hat so die Möglichkeit, den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Doppelbindungen messend zu verfolgen.

Derartige vergleichende quantitative Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit einer ungesättigten Gruppe sind bisher

hauptsächlich mit dem relativ leicht zugänglichen Diphenylketen ausgeführt worden.

Von den erwähnten ungesättigten Systemen sind bis jetzt nur die Gruppen  $\text{>C} = \text{O}^1$ );  $\text{>C} = \text{N} - ^2$ );  $-\text{N} = \text{N} - ^3$ ) systematisch untersucht worden.

Die Anlagerung von Ketenen an Äthylenderivate ist noch wenig untersucht. Man weiß<sup>4)</sup>, daß die Äthylenbindung sich relativ schwer an Ketene addiert. So reagieren Styrol, Diphenyläthylen, Zimtester, Fumarester usw. nicht mit Diphenylketen bei gewöhnlicher Temperatur; Cyclopentadien lagert sich dagegen leicht an Diphenylketen an.

Eine vergleichende Bestimmung der Additionsfähigkeit verschieden substituierter Äthylenderivate liegt indessen bis jetzt nicht vor. Durch die vorliegende Arbeit wird diese Lücke ausgefüllt. Sie gibt die Möglichkeit, unsere Arbeitshypothese auch am Verhalten der Kohlenstoffdoppelbindung zu prüfen.

Ist nämlich die Auffassung, daß aus der Größe der Reaktionsgeschwindigkeit auf den ungesättigten Zustand der reaktionsfähigen Gruppe geschlossen werden könne, zutreffend, so sollte man erwarten, daß Körper, die sich relativ rasch polymerisieren, sich auch relativ schnell an Diphenylketen anlagern.

Die in bezug auf ihre Neigung zur Polymerisation untersuchten Äthylenderivate wurden daher auch mit Diphenylketen zur Reaktion gebracht.

Die Messungen wurden so ausgeführt, daß äquimolekulare Mengen von Diphenylketen und ungesättigtem Körper gemischt auf  $60^\circ$  erhitzt wurden. Das nach einer bestimmten Zeit angelagerte Diphenylketen wurde in der Weise bestimmt, daß das noch unveränderte Ketene in Diphenylessigsäure übergeführt und diese maßanalytisch bestimmt wurde. Die Methode ist im experimentellen Teil eingehender beschrieben.

<sup>1)</sup> Staudinger u. Kon, A. 384, 38 (1911).

<sup>2)</sup> P. Kober, Diss. Straßburg 1909.

<sup>3)</sup> Casas y Ros, Diss. Basel 1918

<sup>4)</sup> Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912.

Einen Überblick über die gewonnenen Resultate gewährt Tabelle III<sup>1)</sup>.

Tabelle III.

## Anlagerung von Äthylenderivaten an Diphenylketen.

## 1. Aliphatische Kohlenwasserstoffe und Halogenverbindungen.

Untersuchte Substanz	Angelagertes Diphenylketen in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	1 Tag	8 Tagen
Trimethyläthylen . . . . .	—	48
Vinylbromid . . . . .	—	16
sym. Dichloräthylen . . . . .	—	18
sym. Dibromäthylen . . . . .	—	14
asym. Dibromäthylen . . . . .	7	13
Trichloräthylen . . . . .	—	11
Tetrachloräthylen . . . . .	—	10
Allylbromid . . . . .	—	32

## 2. Aliphatische Äther.

Untersuchte Substanz	Angelagertes Diphenylketen in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	1 Tag	8 Tagen
Vinyläthyläther <sup>2)</sup> . . . . .	—	—
Allyläthyläther . . . . .	—	56

## 3. Aliphatische Ester.

Untersuchte Substanz	Angelagertes Diphenylketen in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	1 Tag	8 Tagen
Acrylsäureester . . . . .	—	24
Crotonsäureester . . . . .	—	18
Ölsäureester . . . . .	48	—
Fumarester . . . . .	2	11
Maleinester . . . . .	—	26
Methylenmalonester <sup>3)</sup> . . . . .	—	—
Äthylentetracarbonester . . . . .	—	11

<sup>1)</sup> In die Tabelle III sind, da sie nur als Grundlage für die nachfolgenden vergleichenden Betrachtungen dient, nur die Reaktionszeiten 1 Tag und 8 Tage aufgenommen. Bezüglich weiterer Versuchsdaten siehe den experimentellen Teil.

<sup>2)</sup> Nach 1 Stunde 92% angelagert.

<sup>3)</sup> Nach 1 Stunde angelagert 67% bei ca. 17°. Verhältnis von Keten : Ester = 1 : 4.

## 4. Styrolderivate.

Untersuchte Substanz	Angelagertes Diphenylketen in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	1 Tag	8 Tagen
Styrol . . . . .	99,5	—
$\alpha$ -Methylstyrol . . . . .	84	—
$\beta$ -Methylstyrol . . . . .	—	36
p-Methylstyrol . . . . .	97	—
$\alpha$ -Methoxystyrol . . . . .	19	40
$\beta$ -Methoxystyrol . . . . .	46	89
p-Methoxystyrol <sup>1)</sup> . . . . .	—	—
$\alpha$ -Chlorstyrol <sup>2)</sup> . . . . .	—	—
$\beta$ -Chlorstyrol . . . . .	5	20
p-Chlorstyrol . . . . .	93,5	—
$\beta$ -Nitrostyrol . . . . .	79	—
asym. Diphenyläthylen . . . . .	21	69
Stilben . . . . .	—	12
Zimtsäuremethylester . . . . .	—	13

## 5. Aromatische Ester.

Untersuchte Substanz	Angelagertes Diphenylketen in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	1 Tag	8 Tagen
Zimtsäuremethylester . . . . .	—	13
$\delta$ -Phenyl- $\Delta^{\alpha}$ -Pentensäureester . . . . .	—	17
$\delta$ -Phenyl- $\Delta^{\beta}$ -Pentensäureester . . . . .	—	14
Benzalmalonester . . . . .	—	18

## 6. Cyclisch-ungesättigte Verbindungen.

Untersuchte Substanz	Angelagertes Diphenylketen in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	1 Tag	8 Tagen
Tetrahydrobenzol . . . . .	7	36
Cyclopentadien <sup>3)</sup> . . . . .	—	—
Inden . . . . .	39	45
$\alpha$ -Methylfuran . . . . .	—	19

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

<sup>1)</sup> Nach 30 Minuten 85% Diphenylketen angelagert.

<sup>2)</sup> Spaltet Chlorwasserstoff ab.

<sup>3)</sup> Nach 30 Minuten 93% Diphenylketen angelagert. Von Cyclopentadienderivaten reagiert Dimethylfulven nicht mit Diphenylketen; Phenylmethylfulven bildet nur geringe Mengen eines Anlagerungsproduktes (nach Versuchen von H. W. Klever).

## 6. Cyclisch-ungesättigte Verbindungen (Fortsetzung).

Untersuchte Substanz	Angelagertes Diphenylketen in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	1 Tag	8 Tagen
Cumaron . . . . .	—	23
Thiophen . . . . .	—	20
Pyrrol <sup>1)</sup> . . . . .	—	—
N-Methylpyrrol . . . . .	83	—

## 7. Butadienderivate.

Untersuchte Substanz	Angelagertes Diphenylketen in Proz. des Gesamtumsatzes nach	
	1 Tag	8 Tagen
Isopren . . . . .	86	—
Methylisopren . . . . .	—	75

Am besten gewinnt man wieder einen Überblick, wenn man die Verbindungen nach den beeinflussenden Gruppen ordnet, wie dies bei der Polymerisation geschehen ist.

a) Einfluß der Stellung der Substituenten auf die Anlagerungsgeschwindigkeit von Äthylenderivaten an Diphenylketen.

Bei der Polymerisation hatte sich fast durchwegs ergeben, daß asymmetrische Körper sich rascher polymerisieren als symmetrische. Bei der Anlagerung findet man, daß dies in einzelnen Fällen zutrifft, in andern aber nicht, so daß von einer allgemeinen Regelmäßigkeit nicht gesprochen werden kann.

Nehmen wir Beispiele aus der Reihe der Styrolerivate, so reagiert  $\alpha$ -Methylstyrol schneller als  $\beta$ -Methylstyrol, asymmetrisches Diphenyläthylen rascher als Stilben. Dagegen reagiert  $\beta$ -Methoxystyrol viel schneller als  $\alpha$ -Methoxystyrol. Aus der Reihe der aliphatischen Äthylenverbindungen sei der Methylenmalonester hervorgehoben, der viel reaktionsfähiger ist als die symmetrisch konstituierten Fumar- und Maleinester.

<sup>1)</sup> Nach 6 Stunden 95% Diphenylketen angelagert.

Ganz besonders auffallend ist, daß das asymmetrische Dibromäthylen nicht schneller addiert als das symmetrische Dibromäthylen. Sonst<sup>1)</sup> ist das asymmetrische Dibromäthylen viel reaktionsfähiger als das symmetrische Dibromäthylen<sup>2)</sup>.

Hier könnte man noch anführen, daß das asymmetrische Isopren rascher addiert als das symmetrische Methylisopren.

### b) Anlagerung von Styrolderivaten an Diphenylketen.

Auch hier wurden Styrolerivate eingehend untersucht, und man findet allgemein, daß die leicht polymerisierenden Styrole  $R-CH=CH_2$  auch leicht addieren (vgl. Tabelle IV).

Tabelle IV.

Untersuchte Substanz	Angelagertes Diphenylketen in Proz. des Gesamtsatzes nach								
	¼ Std.	½ Std.	1 Std.	3 Std.	6 Std.	15 Std.	1 Tag	3 Tage	8 Tage
Styrol . . . . .	—	—	45	74	93	—	99,5	—	—
α-Methylstyrol . . . . .	—	—	—	—	53	76	84	—	—
β-Methylstyrol . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	36
p-Methylstyrol . . . . .	—	—	65	82	—	—	97	—	—
α-Methoxystyrol . . . . .	—	—	—	—	—	—	20	32	40
β-Methoxystyrol . . . . .	—	—	—	—	—	—	46	78	89
p-Methoxystyrol . . . . .	73	85	—	—	—	—	—	—	—
α-Chlorstyrol <sup>3)</sup> . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
β-Chlorstyrol . . . . .	—	—	—	—	—	—	5	11	20
p-Chlorstyrol . . . . .	—	—	36	63	72	84	93,5	—	—
β-Nitrostyrol . . . . .	—	—	—	—	—	—	79	—	—
asym. Diphenyläthylen	—	—	—	—	—	—	21	41	69
Stilben . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	12
Zimtsäuremethylester . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	13	—

Betrachtet man den Einfluß von Substituenten, so findet man, daß Chlor in p-Stellung etwas verzögert; Methyl, hauptsächlich aber Methoxyl, beschleunigt.

<sup>1)</sup> Beispielsweise gegen Sauerstoff und Brom.

<sup>2)</sup> Die Untersuchung konnte aus Zeitmangel leider nicht auf Methacrylsäureester und Atropasäureester ausgedehnt werden. Ihr Vergleich mit Crotonsäureester und Zimtester wäre von großem Interesse.

<sup>3)</sup> Spaltet Chlorwasserstoff ab.

Vergleicht man damit den Einfluß der p-Substitution auf die Reaktionsfähigkeit des Benzaldehyds und Benzophenons, so haben die Untersuchungen von Staudinger und Kon<sup>1)</sup> ergeben, daß Methyl und Chlor, hauptsächlich aber die auxochrome Methoxylgruppe, die Reaktionsfähigkeit stark erhöhen. Die Gruppe  $\text{OCH}_3$  begünstigt also die Anlagerung sowohl bei der Kohlenstoffdoppelbindung wie beim Carbonyl. Es sei aber darauf hingewiesen, daß bei der Polymerisation die Methoxylgruppe einen andern Einfluß hat.

	Anlagerung an Diphenylketen	Polymerisation
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$	rasch	rasch
$\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{CH}_2$	sehr rasch	etwas langsamer
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{O}$	langsam	
$\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{O}$	etwas rascher	

Substituiert man in die Seitenkette des Styrols, so drücken die Substituenten die Reaktionsfähigkeit fast in allen Fällen stark herab. Die Resultate sind aber völlig unübersichtlich. So ist z. B. auffallend, daß  $\alpha$ -Methylstyrol fast so schnell addiert wie Styrol, daß aber die Polymerisation sehr langsam verläuft.

### c) Einfluß von anorganischen Substituenten.

Auch hier war es von besonderem Interesse, den Einfluß anorganischer Substituenten zu untersuchen. Wie schon im Laufe dieser Arbeit erwähnt, beobachtet man bei allen ungesättigten Gruppen, daß anorganische Substituenten die Reaktionsfähigkeit stark herabsetzen. Dagegen hat H. Schneider auf die große Reaktionsfähigkeit der anorganisch substituierten Ketene hingewiesen.

Es konnten hier nur wenige Beispiele untersucht werden. Die halogensubstituierten Äthylene, die zum Teil gegen Sauerstoff sehr reaktionsfähig sind, addieren Diphenylketen nur sehr langsam, viel langsamer als z. B. Amylen, das gegen Sauerstoff viel beständiger ist.

<sup>1)</sup> Staudinger u. Kon, loc. cit.

Ein Blick in die Tabellen I (S. 36) und III (S. 48) zeigt, daß ein Zusammenhang mit der Tendenz zur Polymerisation nicht vorhanden ist.

Ganz auffallend ist die enorme Additionsfähigkeit des Vinyläthyläthers, der sich in einer Stunde fast quantitativ an Diphenylketen anlagert, der sich aber beim Erhitzen kaum polymerisiert. Hier haben wir nun einen Fall, wo, ähnlich wie bei der Ketengruppe, die Einführung von anorganischen Substituenten die Reaktionsfähigkeit bedeutend erhöht. Über die Bedeutung dieser Beobachtung soll später noch gesprochen werden.

Allyläthyläther, bei dem der anorganische Substituent in der Seitenkette steht, ist wenig additionsfähig. Man hätte nun erwarten sollen, daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methoxystyrol ebenfalls sehr leicht Diphenylketen addieren. Aber diese Verbindungen sind sehr viel weniger additionsfähig als der Vinyläthyläther und das Styrol. (Vgl. die folgende Zusammenstellung, die zugleich die analog konstituierten Äthylenderivate und Carbonylverbindungen miteinander in Verbindung bringt).

Anlagerung an Diphenylketen.

$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p>sehr langsam</p>	$\begin{array}{c} \text{HC} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>rasch</p>
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p>rasch</p>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{HC} = \text{CH} - \text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ <p>langsam</p>
$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p>ziemlich langsam</p>	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>sehr langsam</p>
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p>langsam</p>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>sehr langsam</p>

Auch diese kleine Tabelle zeigt, daß keine allgemeinen Zusammenhänge bestehen.

Von besonderem Interesse wäre auch hier eine Untersuchung der Ketenacetale; die eine recht additionsfähige Äthylenbindung besitzen sollten<sup>1)</sup>.

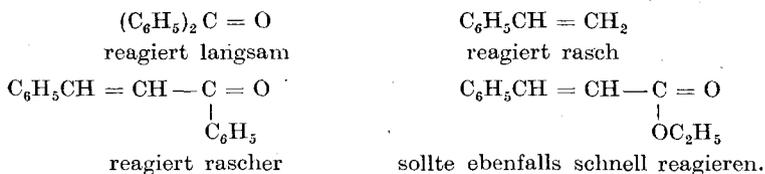
d) Einfluß von konjugierten Doppelbindungen.

Bei den konjugierten Systemen könnte man eine besonders große Additionsfähigkeit erwarten, da ja im allgemeinen Systeme mit konjugierten Doppelbindungen leichter reagieren als solche mit einer einfachen Doppelbindung.

Im großen und ganzen ist dies auch der Fall. Isopren<sup>2)</sup> reagiert leichter als das einfache Äthylen. Auch Methylisopren tritt, wenn auch langsamer als Isopren, mit Diphenylketen in Reaktion. Cyclopentadien ist ein recht reaktionsfähiger Körper.

e) Einfluß der Carbäthoxylgruppe  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Man sollte erwarten, daß  $\alpha\beta$ -ungesättigte Ester leicht mit Diphenylketen reagieren, weil ja auch  $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone schneller Diphenylketen addieren als die entsprechenden gesättigten Ketone:



Man könnte annehmen, daß die Carbonylgruppe in  $\alpha\beta$ -ungesättigten Estern die Reaktionsfähigkeit der benachbarten Kohlenstoffdoppelbindung erhöhen würde, gerade so wie in  $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen die Äthylenbindung das benachbarte Carbonyl ungesättigter macht (vgl. Zimtester<sup>3)</sup>). Aber

<sup>1)</sup> Unreines Phenylketenacetal reagiert indessen nach 3 Tagen nur zu 53% des Gesamtumsatzes.

<sup>2)</sup> Auch Phenylbutadien reagiert lebhaft mit Diphenylketen. Die Reaktion wurde indessen nicht messend verfolgt.

<sup>3)</sup> In den Estern kann eine Reaktion an der Gruppe  $\text{C} = \text{O}$  nicht erfolgen, weil ja bekanntlich das Carbonyl in Säurederivaten schwer reagiert; die Gruppe  $\text{C} = \text{C}$  sollte die reaktionsfähigere sein.

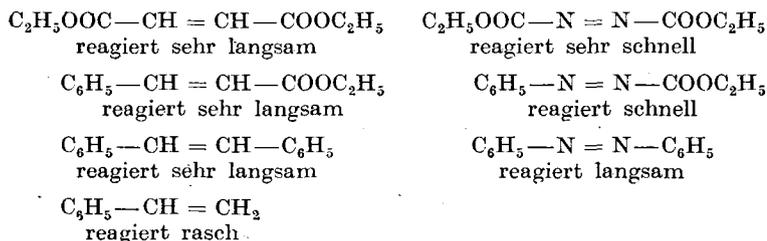
merkwürdigerweise sind fast alle  $\alpha\beta$ -ungesättigten Ester reaktionsträge. Die Gruppe COOR hat also einen reaktionshindernden Einfluß.

Ganz besonders fällt dies beim Acrylester auf, der sich so sehr leicht polymerisiert, der aber Diphenylketen nur langsam anlagert, kaum rascher als Crotonester.

Von den Dicarbonsäureestern addiert einzig der Methylenmalonester etwas rascher; sind aber die Estergruppen symmetrisch verteilt, so sinkt die Additionsfähigkeit. Fumar- und Maleinester lagern Diphenylketen nur langsam an. Von Interesse ist, daß Fumar- und Maleinester Diphenylketen verschieden rasch aufnehmen, daß der energiereichere Maleinester rascher addiert als Fumarester, so wie sich ersterer auch rascher polymerisiert.

Die geringe Reaktionsfähigkeit der ungesättigten Ester ist besonders auffallend, wenn man den Einfluß der Carboäthoxylgruppe auf die Azogruppe  $—N=N—$  untersucht. Nur diejenigen Azoverbindungen reagieren mit Diphenylketen, bei denen die Estergruppe der Azogruppe benachbart ist.

Der Vergleich der folgenden beiden Reihen zeigt wiederum, daß auch hier bestimmte Schlüsse nicht gezogen werden können.



Es wurden auch noch andere ungesättigte Ester untersucht. Ölsäureester, der sich so langsam polymerisiert, lagert sich relativ rasch an Diphenylketen an. Man darf allerdings daraus nicht schließen, daß etwa vielleicht die ungesättigten Ester mit entfernteren Doppelbindungen rascher addieren; die beiden Phenylpentensäureester z. B. lagern sich ungefähr gleich schnell an.



Sechsringderivate sind bisher nur selten beobachtet worden (Ketenbasen, Anlagerungsprodukte von Ketenen an aliphatische Schiffsche Basen, an ungesättigte Ketone).

Vierringderivate dagegen sind bereits in großer Zahl bekannt. Alle, die bisher dargestellt wurden, hatten die Eigenschaft, daß sie sich bei höherer Temperatur mehr oder weniger leicht spalteten unter Rücklieferung der Ausgangskörper oder in anderer Richtung, wobei zwei neue ungesättigte Verbindungen entstanden. So spaltet sich z. B. das Reaktionsprodukt aus Diphenylketen und Thiobenzophenon in die Ausgangskörper:



Das Reaktionsprodukt aus Diphenylketen und Nitrosobenzol zerfällt in Phenylisocyanat und Benzophenon:



In diesem Zusammenhang haben auch die Additionsprodukte von Diphenylketen an Äthylenderivate Interesse.

In dieser Arbeit wurden aber nur diejenigen untersucht, die in guter Ausbeute entstehen und gut kristallisieren. Dieser Teil der Untersuchung könnte noch ausgedehnt werden.

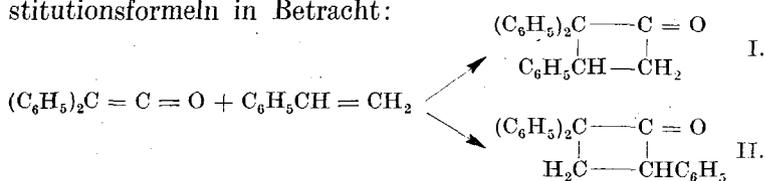
### I. Vierringderivate.

In der Regel addiert sich 1 Mol Diphenylketen an 1 Mol der Äthylenverbindung. So entstehen die Anlagerungsprodukte von Diphenylketen an Vinyläthyläther, Styrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, p-Methoxystyrol, Tetrahydrobenzol, Cyclopentadien. Es sind farblose, gut kristallisierende Körper, die auch bei längerem Stehen völlig beständig sind<sup>1)</sup>.

Die Formel des Reaktionsproduktes Diphenylketen + Tetrahydrobenzol ist eindeutig. Bei den übrigen kann die

<sup>1)</sup> Nur das Reaktionsprodukt aus Diphenylketen und Vinyläthyläther erleidet nach mehrmonatigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur teilweise Zersetzung.

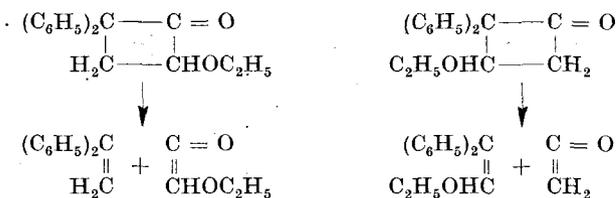
Addition in zwei Richtungen verlaufen. So kommen für das Reaktionsprodukt mit Styrol die folgenden beiden Konstitutionsformeln in Betracht:



Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spalten sich diese Körper sehr leicht, und zwar liefern sie die Ausgangsprodukte zurück. Eine Spaltung in anderer Richtung wurde leider nie beobachtet. Sie hätte erlaubt, zwischen den beiden Konstitutionsformeln zu entscheiden, wie das in andern Fällen schon gelang (z. B. bei dem Anlagerungsprodukt Diphenylketen + Nitrosobenzol).

So hätte eine Spaltung in Triphenyläthylen und Keten Formel II, in asymmetrisches Diphenyläthylen und Phenylketen Formel I ausgeschlossen.

Wir hofften auch, durch eine Spaltung in anderer Richtung neue Ketene zugänglich zu machen. So hätte man aus dem Anlagerungsprodukt von Diphenylketen an Vinyläther evtl. die Bildung von Äthoxyketen erwarten können.



Die leichte Aufspaltung des Cyclobutanringes<sup>1)</sup> in allen diesen Fällen dürfte wohl vor allem auf die Anhäufung von Phenylgruppen zurückzuführen sein<sup>2)</sup>, und dann machen

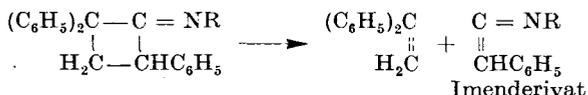
<sup>1)</sup> Die Glutarsäure und die substituierten Glutarsäuren geben beim Erhitzen ihrer Calciumsalze nicht Ketone, wohl weil der Vierring in Äthylen und das entsprechende Keten zerfällt. Über die Ketone ist zu wenig bekannt; sie sollten noch auf anderem Wege dargestellt werden.

<sup>2)</sup> Das Tetraphenylcyclobutan spaltet sich ja auch leichter als das Cyclobutan selbst.

weiter die Carbonylgruppen den Ring unbeständig, wie man an der relativ leichten Spaltbarkeit der polymeren Ketene erkennt.

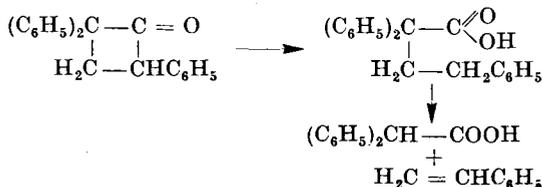
Von den verschiedenen Reaktionsprodukten wurde nur dasjenige aus Diphenylketen und Styrol etwas genauer untersucht. Um zwischen den beiden Formeln (vgl. oben) zu entscheiden, wurden noch andere Reaktionen angestellt:

Der Körper sollte Ketonreaktionen zeigen. Es wurde aber vergeblich versucht, ihn mit Semicarbazid und Hydroxylamin zur Reaktion zu bringen. Dieses Verhalten spricht für Formel II, denn nur Ketone der Gruppierung  $—R_2C—CO—CH_2—$  haben ein reaktionsfähiges Carbonyl, während Ketone mit der Gruppierung  $—R_2C—CO—CHR—$  reaktionsträge sind. Ich weise darauf hin, daß diese Untersuchung noch in anderer Richtung Interesse geboten hätte, denn die substituierten Produkte hätten bei der Spaltung neue interessante Derivate geben können. So hätte man von einem Körper der folgenden Konstitution evtl. zu einem Imenderivat gelangen können:



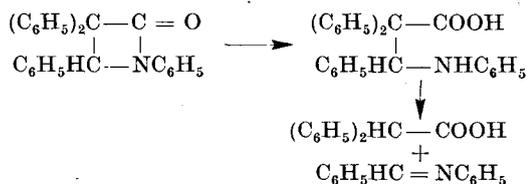
Ein Körper der Formel  $—CO—CH_2—$  hätte eine reaktionsfähige Methylengruppe haben sollen, und gerade im Vierring müßte sie besonders reaktionsfähig sein. Der Körper aus Diphenylketen und Styrol reagiert aber nicht mit Benzaldehyd.

Es wurde ferner versucht, den Körper zu enolisieren. Gerade bei Ringkörpern ist, wie Vorländer gezeigt hat, die Enolisierungstendenz besonders groß. Das gelang aber nicht. Wenn man den Körper mit alkoholischem Natron behandelt, so wird der Ring aufgespalten und es entsteht eine Säure, evtl. von folgender Konstitution:

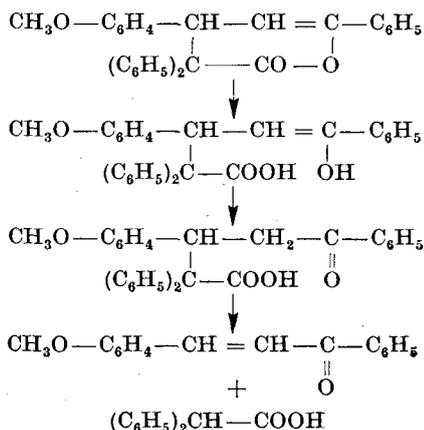


Sie wird beim Erhitzen in Styrol und Diphenylelessigsäure gespalten. Eine derartige Abspaltung von Diphenylelessigsäure aus substituierten Buttersäuren wurde auch in anderen Fällen schon beobachtet.

So erhielt Staudinger<sup>1)</sup> durch Addition von Diphenylketen an Schiffsche Basen  $\beta$ -Lactame, die sich leicht zu den entsprechenden Säuren aufspalten lassen; diese zerfallen in ganz analoger Weise wie die Säure aus dem Anlagerungsprodukt von Diphenylketen an Styrol:



Ferner erhielt R. Endle<sup>2)</sup> aus Diphenylketen und Methoxybenzalacetophenon ein  $\delta$ -Lacton, das sich zu einer Keto-säure aufspalten ließ, die durch Erhitzen auf ca. 250° in Diphenylelessigsäure und das Ausgangsketon zerfiel:



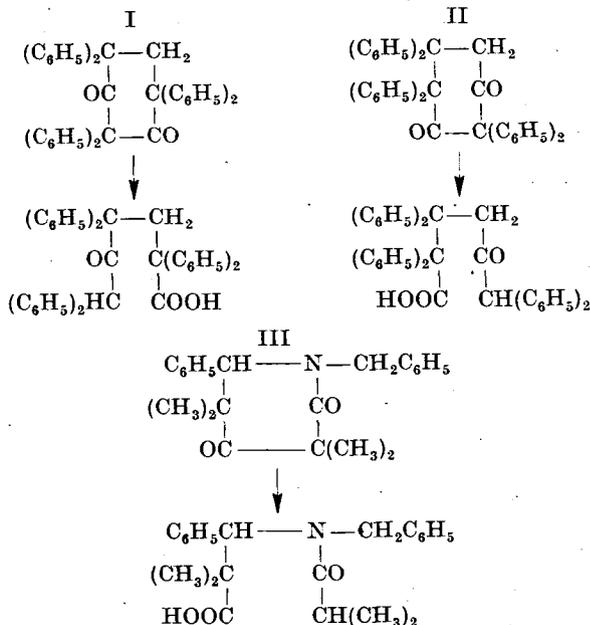
Durch diese Reaktionen ist die Konstitution des Anlagerungsproduktes aus Diphenylketen und Styrol und damit auch die der andern Reaktionsprodukte aufgeklärt.

<sup>1)</sup> Staudinger, A. 356, 61 (1907).

<sup>2)</sup> R. Endle, Diss. Zürich 1913.

## II. Sechsringderivate.

Die Bildung eines Sechsringes wurde nur in einem Fall beobachtet, nämlich beim asymmetrischen Diphenyläthylen. Er entsteht durch Anlagerung von 2 Mol Diphenylketen an 1 Mol asymmetrisches Diphenyläthylen. Für diesen Sechsring kommen nach seinem Verhalten die folgenden beiden Formeln in Betracht:



Dieser Ring ist den Reaktionsprodukten aus Dimethylketen und aliphatischen Schiffschen Basen z. B. dem Benzalbenzylamin (III) an die Seite zu stellen.

Hier wie dort wird der Sechsring als  $\beta$ -Dicarbonylverbindung leicht gespalten und es entsteht eine Säure. Bis jetzt ist die Frage, welche der beiden Formeln dem Körper zukommt, noch nicht aufgeklärt. Nach Resultaten bei dem Reaktionsprodukt Diphenylketen + Styrol zu schließen, kommt ihm die Formel I zu.

Da diese detaillierte Konstitutionsaufklärung jedoch ohne jeden Wert ist, wurde nicht weiter darauf eingegangen.

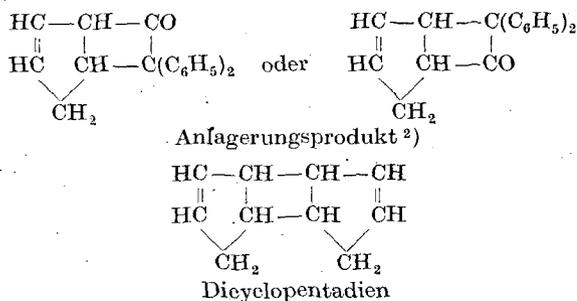
### III. Körper mit konjugierten Doppelbindungen + Diphenylketen.

Aus Isopren und Methylisopren wurden leider keine Anlagerungsprodukte erhalten. Die Addition sollte, wie bei den  $\alpha$   $\beta$ -ungesättigten Ketonen, in 1,4-Stellung erfolgen und es sollten so Sechsringderivate entstehen. Diese Untersuchung müßte nochmals aufgenommen werden.

### IV. Ungesättigte Ringkörper + Diphenylketen.

Hier sollen nur die Reaktionsprodukte mit Cyclopentadien, Pyrrol und N-Methylpyrrol besprochen werden.

Das Cyclopentadien lagert 1 Mol Diphenylketen an. Wie schon früher erwähnt, zerfällt das Anlagerungsprodukt beim Erhitzen in seine Bestandteile; es verhält sich also ganz analog dem Dicyclopentadien<sup>1)</sup> und die beiden Körper sind wohl auch analog zu formulieren:



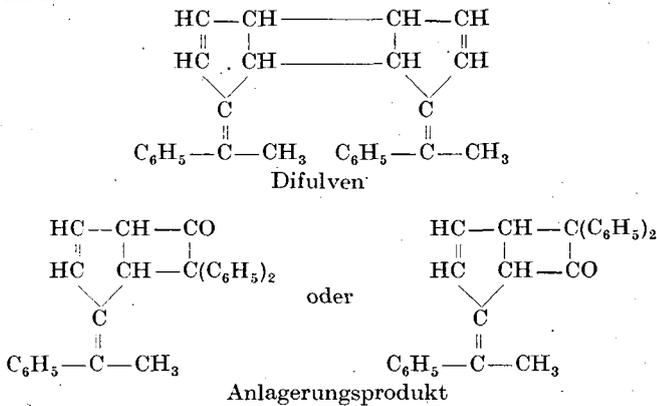
Die Anlagerung von Cyclopentadienderivaten, beispielsweise der Fulvene, an Diphenylketen ist noch nicht eingehend untersucht. H. W. Klever hat einige orientierende Versuche in dieser Richtung gemacht. Ein Anlagerungsprodukt

<sup>1)</sup> Krämer u. Spilker, B. 29, 558 (1896). — Wieland, B. 39, 1492 (1906).

<sup>2)</sup> Als Cyclobutanderivate sind eventuell auch die Additionsprodukte von Cyclopentadien an Chinon (Thiele u. Albrecht, A. 348, 31 [1906]), die 1 oder 2 Mol Cyclopentadien enthalten, zu formulieren. Geradeso wie Dicyclopentadien und das Reaktionsprodukt aus Diphenylketen und Cyclopentadien beim Erhitzen in die Komponenten gespalten werden, so zerfallen auch die Anlagerungsprodukte von Chinon an Cyclopentadien in die Ausgangskörper.

an Dimethylfulven wurde nicht erhalten. Aus Diphenylketen und Phenylmethylfulven wurde ein kristallisiertes Reaktionsprodukt in schlechter Ausbeute gefaßt.

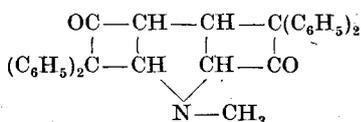
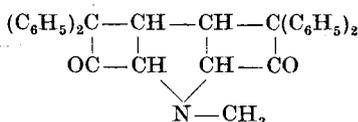
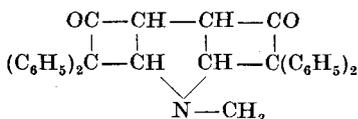
Wie nun Cyclopentadien sich zu Dicyclopentadien polymerisiert, so polymerisieren sich die Fulvene zu Difulvenen<sup>1)</sup>. Polymerisation und Addition des Cyclopentadiens resp. der Fulvene an Diphenylketen sind ganz analoge Vorgänge. Die Difulvene und die Anlagerungsprodukte der Fulvene an Diphenylketen sind daher auch ganz analog den entsprechenden Produkten aus Cyclopentadien zu formulieren:



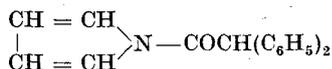
Scheinbar sehr auffallend unterscheidet sich vom Cyclopentadien das N-Methylpyrrol, das 2 Mol Diphenylketen glatt addiert, auch wenn man die Stoffe in äquimolekularen Mengen zusammenbringt. Diese Verhältnisse sind wohl folgendermaßen zu verstehen: Wenn N-Methylpyrrol 1 Mol Diphenylketen angelagert hat, so entspricht das Additionsprodukt mit der noch bleibenden Doppelbindung einem anorganisch substituierten Äthylenderivate, und hier haben wir vielfach eine starke Additionsfähigkeit beobachtet. Beim Cyclopentadien ist die zweite Doppelbindung nicht mehr so reaktionsfähig, wenn das konjugierte System verschwunden ist.

<sup>1)</sup> Thiele, A. 348, 1 (1906).

Hier kommen drei Konstitutionsformeln in Betracht, die vorläufig auch noch nicht aufgeklärt sind:



Das Pyrrol selbst reagiert, wie zu erwarten, mit der Imino-  
gruppe mit Diphenylketen unter Bildung von Diphenyl-  
acetylpyrrol:



Die Reaktionsprodukte mit Pyrrol und N-Methylpyrrol  
gehen beim Erhitzen in die Ausgangskörper über.

Merkwürdig ist, daß Thiophen und  $\alpha$ -Methylfuran, die auch  
2 Mol Diphenylketen addieren sollten, mit Diphenylketen  
nicht reagieren. Vielleicht tritt hier so leicht Zersetzung der  
Additionsprodukte ein, daß bei der Messungstemperatur (60°)  
die Spaltung bereits vollständig ist.

## Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung war der Frage gewidmet, wie Substituenten den ungesättigten Zustand der Kohlenstoffdoppelbindung beeinflussen.

Zur quantitativen Bestimmung des Grades der Nichtsättigung wurde mit allem Vorbehalt die Annahme gemacht, daß von zwei möglichst analog gebauten Verbindungen die ungesättigtere die schneller reagierende sei. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist danach ein Maß des Sättigungszustandes.

Als eindeutige und quantitativ relativ leicht verfolgbare Reaktionen wurden die Polymerisation von Äthylenderivaten und deren Anlagerung an Diphenylketen gewählt.

Die Frage ist also die: Bestehen zwischen der Art, Stellung, Zahl der Substituenten und der Polymerisationsgeschwindigkeit bzw. Anlagerungsgeschwindigkeit an Diphenylketen bestimmte Zusammenhänge? Lassen sich Beziehungen zwischen Polymerisation und Anlagerung nachweisen?

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß zwischen der Addition von Diphenylketen an die Kohlenstoffdoppelbindung und der Polymerisation dieser Äthylenderivate kein Zusammenhang besteht. Selbst diese so ähnlichen Reaktionen — beide beruhen auf einem Zusammenschluß zweier oder mehrerer  $C = C$ -Gruppen — lassen sich nicht miteinander vergleichen.

Um nochmals die wichtigsten Beispiele anzuführen, so sei auf die folgenden Tatsachen hingewiesen: Vinyläthyläther polymerisiert sich langsam, addiert dagegen Diphenylketen sehr rasch; Acrylsäureester zeigt große Tendenz zur Polymerisation, wird aber von Diphenylketen nur langsam aufgenommen; Styrol lagert sich mit großer Geschwindigkeit an Di-

phenylketen an und zeigt auch große Polymerisationsfähigkeit usw. Beobachtet man bei einem ungesättigten Körper starke Tendenz zur Polymerisation, so ist man leicht geneigt, ihn als ungesättigt anzusehen und bei ihm auch andere Additionsreaktionen zu erwarten. Solche Schlüsse sind aber, wie die vorstehenden Beispiele zur Genüge beweisen, keineswegs zulässig.

Ein besonderes Augenmerk wurde auf den Einfluß von anorganischen Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit von Äthylenderivaten gerichtet.

Bei der Mehrzahl der chromophoren Gruppen ( $C=O$ ;  $C=S$ ;  $C=N$  usw.) hatte sich nämlich allgemein ergeben, daß anorganische Substituenten, im Gegensatz zu organischen, die Reaktionsfähigkeit stark herabsetzen und die Farbe erhöhen, so daß man hier zu der Annahme kam, der ungesättigte Zustand der Gruppe, den man durch die Partialvalenzen ausdrücken könnte, sei durch anorganische Substituenten verringert worden.

Bei der Ketengruppe wie bei der Äthylenbindung trifft das nicht zu. Wir beobachten keine Regelmäßigkeiten. In einigen Fällen sind sogar anorganisch substituierte Äthylenderivate<sup>1)</sup> besonders reaktionsfähig (vgl. Vinyläthyläther, Pyrrol).

Wie schon H. Schneider<sup>2)</sup> in seiner Arbeit erwähnt hat, dürfte dies eine Erklärung der Wirkung von auxochromen Gruppen bringen.

H. Kauffmann<sup>3)</sup> hat auf die merkwürdige Tatsache aufmerksam gemacht, daß auxochrome Gruppen ihre Wirkung

<sup>1)</sup> Auf die besondere Reaktionsfähigkeit der Enolverbindungen hat K. H. Meyer (A. 398, 66 1913) hingewiesen. Hier haben wir ja auch anorganisch substituierte Äthylenderivate. Auch die Farbe der anorganisch substituierten Äthylenverbindungen ist zum Teil stärker als die der organisch substituierten; so sind auch Enolverbindungen zum Teil ziemlich tief gefärbt. Als Beispiel könnte man hier auch den Indigo anführen. Auf die Theorie des Indigochromophors gehen wir hier nicht näher ein. Man könnte nur die Annahme machen, daß die anorganisch substituierte  $C=C$ -Gruppe die Farbe hervorruft.

<sup>2)</sup> H. Schneider, Diss. Zürich 1916.

<sup>3)</sup> H. Kauffmann, Farbe und Konstitution. Stuttgart 1904. — Die Auxochrome. Stuttgart 1907.

nur geltend machen, wenn sie im Benzolkern substituiert sind, daß dagegen bei direkter Verknüpfung von Auxochrom und Chromophor die Farbe erhöht wird.

Die Wirkung der auxochromen Gruppen läßt sich durch folgende Betrachtung mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung in Zusammenhang bringen:

Wir sahen, daß die anorganischen Substituenten in der Regel die Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung erhöhen (vgl. z. B. die große Additionsfähigkeit des Vinyläthyläthers) und ebenso werden sie auch auf die Äthylenbindungen im Benzolkern wirken. So sind ja bekanntlich Phenetol und Dimethylanilin ungesättigter als das Benzol selbst<sup>1)</sup>. Dadurch bewirken diese Substituenten die leichtere Substitution, da ja allen Substitutionsprozessen Anlagerungsvorgänge vorausgehen<sup>2)</sup>. Führt man umgekehrt in den Benzolkern eine Carbäthoxylgruppe ein, so beobachtet man eine Reaktionserschwerung, die mit der m-Substitution zusammenhängt. Diese Reaktionserschwerung haben wir auch bei Einführung der Gruppe COOR in Äthylenderivate gefunden (vgl. Zimtester). Vielleicht stehen diese Tatsachen in einem gewissen Zusammenhang.

Es ist bekannt, daß, wenn der ungesättigte Zustand eines organischen Systems erhöht wird, sich die Farbe vertieft (s. Einleitung).

In ähnlicher Weise beobachten wir eine Vertiefung der Farbe bei Einführung von auxochromen Gruppen in den Benzolkern. Hier werden Doppelbindungen ungesättigter und haben dadurch eine farbvertiefende Wirkung. Ich erinnere nur an das Beispiel Benzophenon-Michlersches Keton.

Diese Wirkung der Auxochrome tritt aber gar nicht in allen Fällen ein. Wir haben ja darauf hingewiesen, daß Regelmäßigkeiten über den Einfluß von Substituenten auf die Kohlenstoffdoppelbindung sich kaum finden lassen und so

<sup>1)</sup> Der beste Ausdruck für die Konstitution des Benzols ist die Kekulé'sche Formulierung. Ich erinnere nur an die Anlagerung von Diazoessigester an Benzol.

<sup>2)</sup> Siehe F. Henrich, Theorien der organ. Chemie. 3. Aufl. 1918.

beobachten wir hier viele Ausnahmen. Es sei hier nur die eine angeführt: Thiobenzophenon ist blau, Tetramethyldiaminothiobenzophenon rot.

Staudinger und Kon<sup>1)</sup> haben beobachtet, daß speziell bei Einführung des Carbonyls in den Benzolkern die auxochromen Gruppen die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in Aldehyden und Ketonen stark erhöhen und haben schon damals die Annahme gemacht, daß die dem Carbonyl benachbarte Äthylenbindung des Benzolkerns ungesättigter wird, und daß sie deshalb auf das Carbonyl stärker einwirken kann. Diese Annahme konnte durch eine Reihe von Versuchen gestützt werden. Es erschien damals nur auffallend, daß die Äthylenbindung durch Substitution der Dimethylaminogruppe so besonders ungesättigt werden sollte, während doch das Carbonyl, die Nitrosogruppe und die C = N-Doppelbindung bei direkter Bindung mit dieser Gruppe gesättigter werden. Nach den vorstehenden Untersuchungen ist aber für dieses abweichende Verhalten eine genügende Erklärung gegeben. Die weiteren Untersuchungen haben auch hier gezeigt, daß keine allgemein gültigen Zusammenhänge bestehen, denn Tetramethyldiaminothiobenzophenon ist weniger reaktionsfähig gegen Diphenylketen als Thiobenzophenon.

Es bleibt noch übrig, sich darüber Rechenschaft abzulegen, warum es nicht möglich ist, die Messungsergebnisse dieser Untersuchung in einen bestimmten Zusammenhang zu bringen, während sich für die Reaktionen, die sich an den Gruppen C = O; C = S; C = N usw. abspielen, einige allgemeingültige Regeln haben aufstellen lassen.

Betrachten wir eine Reaktion an einem ungesättigten System: Die Geschwindigkeit wird einmal durch das chemische Potential, das man durch die Partialvalenzen zum Ausdruck bringen könnte, dann aber durch den chemischen Widerstand, der sich dieser Reaktion entgegenstellt, bedingt.

Überblickt man eine kleine Gruppe von Reaktionen an ungesättigten Systemen, die anorganische Substituenten

---

<sup>1)</sup> Staudinger u. Kon, A. 384, 74 (1911).

haben ( $C = O$ ;  $C = S$ ;  $C = N$ ;  $N = N$  usw.), so bekommt man Zusammenhänge, die zu der Vorstellung führen, daß bei ähnlichen Reaktionen die Widerstände ziemlich gleich sind und daß die Geschwindigkeiten der Reaktionen ungefähr ein Maß für die chemische Affinität abgeben.

Bei den Reaktionen dagegen, die sich an der Kohlenstoffdoppelbindung abspielen, kommt man vielmehr zu dem Schluß, daß dort der andere Faktor, der Reaktionswiderstand, von hervorragender Bedeutung ist, daß dagegen die Triebkräfte in ihrer Bedeutung gegenüber diesem Widerstand stark zurücktreten.

Diese Vorstellung, für die durch die vorliegende Arbeit neues Material beigebracht wurde, steht mit dem allgemeinen Verhalten der organischen Körper in einem inneren Zusammenhang.

Die allgemeinen Gesetze, die für die anorganischen Stoffe gültig sind, sind auf die organischen Körper nicht ohne weiteres anwendbar.

So wiesen Baur und Mitarbeiter<sup>1)</sup> in einer Reihe exakter Arbeiten darauf hin, daß gewisse organische Reaktionen, so z. B. die Dissoziation der gasförmigen Salicylsäure, ein Gleichgewicht ergeben, das sich zwar von der einen, nicht aber von der andern Seite einstellt. Durch diesen Befund werden also dem Prinzip von der Umkehrbarkeit der chemischen Reaktionen gewisse Grenzen gesetzt und Baur und Orthner nahmen an, daß die Nichtumkehrbarkeit darauf hinweise, daß der Kohlenstoffverkettung ein seinem Wesen nach vorläufig dunkler Widerstand entgegenstehe.

Von Piazza wurde untersucht, wie sich Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit bei der umkehrbaren Reaktion Phloroglucin + Kaliumbicarbonat  $\rightleftharpoons$  Phloroglucincarbonsaures Kalium zueinander verhalten. Er fand, daß bei gleichen Abständen vom Gleichgewicht die Zersetzung fünfmal schneller verläuft als die Bildung.

Analoge Tatsachen lassen sich in der organischen Chemie

<sup>1)</sup> Baur u. Orthner, Ztschr. phys. Chem. 91, 75 (1915). — Piazza, Ztschr. phys. Chem. 93, 183 (1918).

noch zahlreiche finden. Die Malonsäuren zersetzen sich leicht unter Kohlendioxydabspaltung. Auch diese Reaktion folgt dem Massenwirkungsgesetz; dagegen gelingt es nicht, Malonsäure aus Essigsäure und Kohlendioxyd auch unter hohem Druck zu synthetisieren<sup>1)</sup>. Sehr zahlreich sind ferner Abspaltungen von Kohlenoxyd, ohne daß es in vielen Fällen gelingt, mit Kohlenoxyd den ursprünglichen Körper wieder aufzubauen. Phosgen und Kohlenoxyd beispielsweise liefern das Oxalylechlorid nicht zurück<sup>2)</sup>. Die Kohlenoxydabspaltung aus Dimethylaminobenzoylameisensäurechlorid kann durch hohen Druck verhindert werden; aus Dimethylaminobenzoylchlorid + Kohlenoxyd läßt sich aber kein Dimethylaminobenzoylameisensäurechlorid herstellen. Triphenylacetylchlorid spaltet leicht Kohlenoxyd ab; der umgekehrte Prozeß läßt sich nicht realisieren.

Dabei darf man nicht etwa annehmen, daß nur den Synthesen sich Widerstände in den Weg legen. Es gibt Beispiele, wo die Synthesen relativ leicht vor sich gehen, die Zersetzungen dagegen nur schwer verlaufen. Solche Fälle dürften wohl bei den Polymerisationen zu finden sein<sup>3)</sup>.

In schroffem Widerspruch dazu erscheint die Tatsache, daß das Massenwirkungsgesetz bei organischen Reaktionen aufgefunden wurde, und daß es für eine ganze Reihe von organischen Reaktionen gültig ist.

Alle diese Reaktionen, z. B. die Esterbildung, sind aber Umsetzungen, bei welchen anorganische Atome wesentlich mitbeteiligt sind, und es ist wahrscheinlich, daß alle Umsetzungen, die rein organisch sind, bei denen es sich also um eine Kohlenstoffverkettung handelt, anormal verlaufen, weil hier die Reaktionswiderstände von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Betrachtet man die zahlreichen organischen Körper, die Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, so stellen

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Dr. Endle. (Private Mitteilung von Herrn Prof. Dr. H. Staudinger.)

<sup>2)</sup> Staudinger u. Stockmann, B. 42, 3496 (1909).

<sup>3)</sup> Vgl. H. Hirzel, Diss. Zürich 1916.

diese bei Gegenwart von Sauerstoff ein System dar, das die Tendenz hat, in den Endzustand  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  überzugehen. Bei anderen Elementen sind derartige zahlreiche Zwischenglieder nicht existenzfähig, weil die Affinitäten so ausgesprochen und die Reaktionswiderstände so gering sind, daß diese Systeme weniger zahlreichen stabilen Endzuständen zustreben. Die große Zahl und Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen ist dadurch bedingt, daß der Einfluß der treibenden Kräfte auf den Ablauf der organischen Reaktionen hinter demjenigen der Reaktionswiderstände zurücktritt, und da man über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Widerständen nichts weiß, so ist es schwierig, Gesetzmäßigkeiten aufzustellen. Jede organische Verbindung verhält sich ganz individuell.

Eine Aufklärung über den Zusammenhang zwischen der Natur der reagierenden Körper und der Reaktionsgeschwindigkeit wird man erst von einer zukünftigen Vertiefung der Lehre von den Atom- und Molekularkräften erwarten dürfen.

---

Leer - Vide - Empty

## Experimenteller Teil.

Leer - Vide - Empty

## A. Untersuchungsmethoden.

### 1. Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit von Äthylenderivaten.

Die Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbindungen kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Mit der Polymerisation parallel gehen erfahrungsgemäß Änderungen der physikalischen Eigenschaften (Brechungsindex, Dichte, Viskosität usw.) des sich polymerisierenden Stoffes. Die Änderung dieser Konstanten kann umgekehrt als Maß für die Polymerisationsgeschwindigkeit dienen. Nach dieser Methode haben Stobbe und Posnjak<sup>1)</sup>, Stobbe und Reuss<sup>2)</sup>, Seeligmann<sup>3)</sup> die Polymerisation einiger Äthylenderivate (z. B. von Styrol, Cyclopentadien usw.) messend verfolgt. Diese Art der Bestimmung des Polymerisationsverlaufes hat den Nachteil, daß sie keine absoluten Werte für die nach einer bestimmten Zeit bei einer bestimmten Temperatur polymerisierte Menge des sich polymerisierenden Stoffes liefert. Ich habe deshalb die Methode aufgegriffen, deren sich H. Lautenschläger<sup>4)</sup> zur Bestimmung der Polymerisation verschiedener ungesättigter Stoffe bedient hat: Die zu untersuchenden Körper werden in Kohlendioxidatmosphäre während einer bestimmten Zeit auf konstante Temperatur erhitzt und der Verlauf der Polymerisation dadurch bestimmt, daß nach dem Abdestillieren des nicht polymerisierten Teils der poly-

---

1) Stobbe u. Posnjak, A. 371, 270 (1909); 409, 1 (1915).

2) Stobbe u. Reuss, A. 391, 151 (1912).

3) Seeligmann, Diss. Karlsruhe 1906.

4) Lautenschläger, Diss. Karlsruhe 1913.

merisierte Rückstand gewogen wird. Wie schon Lautenschläger betont hat, sind der Genauigkeit dieser Methode Grenzen gezogen. Da aber alle Bestimmungen unter gleichen Bedingungen ausgeführt werden, so sind die erhaltenen Resultate für vergleichende Betrachtungen wohl brauchbar.

Die Arbeitsweise soll im folgenden etwas genauer beschrieben werden:

2,5 oder 5,0 g der Substanz wurden in kleine Destillierkolben oder bei Substanzen, deren Siedepunkt tiefer als  $130^{\circ}$  liegt, in Bombenröhren (Inhalt ca. 150—200 ccm) eingewogen. Da, wie die Untersuchung von Lautenschläger gezeigt hat, die Polymerisation durch gleichzeitig verlaufende Autoxydation beschleunigt wird, wurde die Luft durch mehrmaliges Evakuieren und Nachströmenlassen von Kohlendioxyd verdrängt. Destillierkolben resp. Bombenrohr wurden sodann, zugeschmolzen, in einen Thermostaten von  $130^{\circ}$  eingetaucht. Für die Wahl der Temperatur  $130^{\circ}$  waren zwei Erwägungen maßgebend: Einmal wird die Versuchsdauer infolge der erhöhten Polymerisationsgeschwindigkeit abgekürzt, sodann war es möglich, die nicht polymerisierten Teile der überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Äthylenverbindungen unter Atmosphärendruck oder doch im gewöhnlichen Vakuum (ca. 12 mm) abzudestillieren; nur bei einigen hochsiedenden Körpern war es nötig, im absoluten Vakuum zu destillieren. Die Versuche dauerten je nach der Polymerisationsfähigkeit der Körper 1, 3, 6, 15 Stunden, resp. 1, 3, 6 Tage. Alsdann wurde der nicht polymerisierte Teil abdestilliert; Destillat und Rückstand wurden getrennt gewogen.

Von einer Berechnung von Konstanten wurde abgesehen, da es sich ja nicht um genaue Geschwindigkeitsmessungen handelt.

## **2. Messung der Anlagerungsgeschwindigkeit von ungesättigten Verbindungen an Diphenylketen.**

Um die Geschwindigkeit, mit der sich Diphenylketen an ungesättigte Körper anlagent, zu bestimmen, habe ich im

Prinzip die von Staudinger<sup>1)</sup> angegebene Methode aufgegriffen, wonach das nach einer bestimmten Reaktionsdauer nicht angelagerte Diphenylketen in Diphenylessigsäure übergeführt und diese bestimmt wird. Derartige Versuche sind bis jetzt nur mit ätherischen und petrolätherischen Lösungen von Diphenylketen durchgeführt worden. Da ich in dieser Untersuchung die reine Äthylenverbindung mit dem reinen Diphenylketen habe reagieren lassen, so erwies es sich als notwendig, vorerst eine Methode auszuarbeiten, die reines Diphenylketen zu bestimmen erlaubt.

Man kann das nicht angelagerte Diphenylketen nicht derart in die Säure überführen, daß man es einfach mit Wasser versetzt. Man erhält so immer neben der Säure auch das Anhydrid. Da dieses recht beständig ist und nur langsam in die Säure übergeht, so sind die erhaltenen Werte immer zu niedrig. Frühere Beobachtungen<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß Diphenylketen sich glatt in Säure überführen läßt, wenn man die Wasseranlagerung derart durchführt, daß man die ätherische Lösung von Diphenylketen mit Wasser versetzt, daß dagegen beim Versetzen einer petrolätherischen oder benzolischen Lösung von Diphenylketen mit Wasser hauptsächlich Diphenylessigsäureanhydrid entsteht. Diese Beobachtungen wurden so gedeutet, daß das Wasser infolge der geringen Löslichkeit in Petroläther und Benzol sich nur langsam an Diphenylketen anlagere, so daß die Möglichkeit für die Anlagerung primär gebildeter Säure an noch unverändertes Diphenylketen gegeben sei; in ätherischer Lösung dagegen reagiere das Wasser, infolge der größeren Konzentration, so rasch, daß sich kein Anhydrid bilden könne. Zur Bestimmung der Säure wurde der Äther abdestilliert und die in 20 ccm Alkohol gelöste Säure mit 0,1 n-NaOH titriert.

Unter Benützung dieser Beobachtungen habe ich das reine Diphenylketen anfänglich folgendermaßen in Säure übergeführt: In einem zugeschmolzenen Reagenzglas und unter Kohlendioxyd aufbewahrtes Diphenylketen wurde in einen

<sup>1)</sup> Staudinger, A. 356, 58 (1907).

<sup>2)</sup> Staudinger, A. 356, 78 (1907).

Saugkolben gegeben, in dem sich 100 ccm absoluter Äther befanden. Durch längeres Durchleiten von Kohlensäure wurde die Luft verdrängt. Da Diphenylketen sehr autoxydabel ist, so muß Sauerstoff natürlich sorgfältig ausgeschaltet werden. Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden alle in Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt. Durch Zertrümmern des Reagenzglases wurde eine absolut-ätherische Lösung von Diphenylketen hergestellt, die allerdings immer etwas Diphenylelessigsäureanhydrid enthält, wohl weil der Äther beim Umgießen Wasser aus der Luft anzieht. Durch Zusatz eines Überschusses von Wasser und Umschütteln wurde sodann das Diphenylketen in Säure übergeführt. Da man diese in ätherischer Lösung maßanalytisch nicht bestimmen kann, so habe ich, um den Äther nicht abdestillieren zu müssen, die Titrationsmethode verlassen und folgenden Weg eingeschlagen: Nachdem Entfärbung eingetreten war, wurde die Diphenylelessigsäure der ätherischen Lösung durch Schütteln mit 0,1 n-Sodalösung entzogen. Dabei hoffte ich, daß durch diese Behandlung evtl. gebildetes Anhydrid gleichzeitig in Säure übergeführt würde. Die wässrige Lösung des diphenylelessigsauren Natriums wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene Säure abgenutscht, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

1. Aus 5,0 g Diphenylketen erhielt ich 5,2 g Diphenylelessigsäure, entsprechend 4,75 g Diphenylketen = 95%.

2. Aus 4,3 g Diphenylketen erhielt ich 4,4 g Säure, entsprechend 4,0 g Diphenylketen = 93%.

Nimmt man, wie das schon früher geschehen ist<sup>1)</sup>, an, daß die absolut-ätherische Lösung von Diphenylketen neben reinem Diphenylketen 5—8% Anhydrid enthalte, so ersieht man aus den obigen Versuchen, daß das Diphenylketen quantitativ in Diphenylelessigsäure übergeführt wurde. Der Anhydridgehalt könnte in den Resultaten der Anlagerungsversuche von ungesättigten Verbindungen an Diphenylketen berücksichtigt werden.

---

<sup>1)</sup> Staudinger, A. 356, 77 (1907).

An dieser Bestimmungsmethode wurde vorläufig festgehalten und die Anlagerung einiger ungesättigter Körper (z. B. von Styrol, Fumarsäureester, Zimtsäureester, Isopren, Methylisopren) an Diphenylketen gemessen, indem äquimolekulare Mengen von Diphenylketen und Äthylenverbindung im Bombenrohr 7 Tage auf 25° erwärmt wurden. Das nicht angelagerte Diphenylketen wurde in der oben geschilderten Weise bestimmt. Diese Versuche zeigten indessen, daß die Methode, die Säure durch Wägung zu bestimmen, weil zu mühsam und zu roh, nicht brauchbar war. Ich bin daher auf die Titrationsmethode zurückgekommen. Um den Äther nicht abdestillieren zu müssen, habe ich die Säure zunächst mit 0,1 n-methylalkoholischer Natronlauge (aus Natrium und 75proz. Methylalkohol) zu titrieren versucht. Allein auch dieses Verfahren erwies sich als unbrauchbar, da die Lauge nicht karbonatfrei blieb und der Äther ein scharfes Titrieren verunmöglichte.

Sodann wurde versucht, den Äther durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen. Dieses müßte den folgenden beiden Anforderungen genügen: Einmal müßte Wasser darin löslich sein, sodann wäre es von großem Vorteil, wenn die Säure sich direkt darin titrieren ließe. Diesen Bedingungen genügen wässriges Aceton und wässriger Alkohol.

#### a) Diphenylketen + wässriges Aceton.

Reines Diphenylketen wurde, in Kügelchen von ca. 1 g Gehalt eingeschmolzen, in ein ziemlich dickwandiges Reagenzglas (Inhalt ca. 100 ccm) gegeben, dieses kapillar ausgezogen, und durch mehrmaliges Evakuieren und Nachströmenlassen von Kohlendioxyd die Luft verdrängt. Wenn evakuiert, wurde das Reagenzglas zugeschmolzen und durch Schütteln das Kügelchen zertrümmert. In einen Saugkolben wurden sodann 100 ccm wässriges Aceton, bereitet durch Mischung von reinem Aceton mit ausgekochtem, destilliertem Wasser in verschiedenen Mischungsverhältnissen<sup>1)</sup>, gegossen und die

<sup>1)</sup> 9:1 bis 1:1.

Luft durch längeres Durchleiten von Kohlendioxyd aus dem Kolben entfernt. Die Kapillare des Reagenzglases wurde alsdann unter dem wässrigen Aceton zertrümmert. Das einschießende Aceton entfärbte das Diphenylketen momentan. Die Diphenylessigsäure wurde mit 0,1 n-Ba(OH)<sub>2</sub> (Phenolphthalein als Indikator) heiß titriert. Der Gehalt an Diphenylessigsäure schwankte stark und sank in einzelnen Versuchen bis auf 50% des theoretisch berechneten. Es zeigte sich, daß neben der Säure sich auch das Anhydrid, das, wie bereits erwähnt, sehr beständig und nur schwer in Säure überführbar ist, in wechselnden Mengen bildete. Das Anhydrid wurde isoliert; Schmelzpunkt 98° aus Äther. Das Verhalten von wässrigem Aceton gegenüber Diphenylketen ist auffallend. Man hätte erwarten sollen, daß infolge der großen Konzentration des Wassers in Aceton sich nur Diphenylessigsäure bilden würde.

Es ist bekannt, daß durch Zusatz einer Spur von cyclischen Tertiärbasen die Anlagerung von Alkohol an Ketene beschleunigt<sup>1)</sup> wird. Ich vermutete, daß durch Zusatz von Pyridin oder Chinolin (2—3 Tropfen) zum wässrigen Aceton sich günstigere Resultate erzielen ließen. Die Methode erwies sich als unbrauchbar, da auch hier wechselnde Mengen von Diphenylessigsäureanhydrid gebildet wurden.

#### b) Diphenylketen + wässriger Alkohol.

Da Wasser sich rascher an Diphenylketen anlagert als Alkohol, so sollte man erwarten, daß Diphenylketen durch wässrigen Alkohol<sup>2)</sup> sich quantitativ in Säure überführen ließe. Versuche in dieser Richtung zeigten indessen, daß neben der Säure sich immer auch der Ester bildet. Der Ester wurde isoliert; Schmelzpunkt 58° aus Alkohol. Diese Methode ist ebenfalls nicht brauchbar.

<sup>1)</sup> Staudinger, A. 356, 86 (1907).

<sup>2)</sup> Dargestellt durch Mischung von säurefreiem Alkohol mit ausgekochtem, destilliertem Wasser in verschiedenen Mischungsverhältnissen.

c) Absolut-ätherische Lösung von Diphenylketen  
+ Wasser.

Da mit wässrigem Aceton und ebenso mit wässrigem Alkohol keine befriedigenden Resultate erzielt werden konnten, bin ich wieder auf den Äther zurückgekommen. Ich habe absoluten Äther in das evakuierte Reagenzglas einschließen lassen und die ätherische Lösung von Diphenylketen sodann mit einem Überschuß von ausgekochtem, destilliertem Wasser geschüttelt. Wenn Entfärbung eingetreten war, wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand in 50 ccm säurefreiem Alkohol gelöst und mit 0,1 n-Ba(OH)<sub>2</sub> titriert<sup>1)</sup>. Der Gehalt an Diphenylessigsäure schwankte zwischen 80—95% des theoretisch berechneten. Auch nach Zusatz von Pyridin resp. Chinolin erhielt ich keine brauchbaren und zuverlässigen Resultate.

d) Diphenylketen + feuchter Äther.

Anstatt absoluten Äther habe ich 100 ccm mit Wasser gesättigten Äther<sup>2)</sup> in das Reagenzglas einströmen lassen. Nach kurzer Zeit trat Entfärbung ein. Dann wurde der Äther abdestilliert, die Säure in 50 ccm säurefreiem Alkohol aufgenommen und mit 0,1 n-Ba(OH)<sub>2</sub> titriert.

I. Angewandt 0,93 g Diphenylketen;  
verbraucht 46,8 ccm 0,1 n-Ba(OH)<sub>2</sub>;  
entsprechend 0,91 g Diphenylketen = 98,9%.

II. Angewandt 0,80 g Diphenylketen;  
verbraucht 40,6 ccm 0,1 n-Ba(OH)<sub>2</sub>;  
entsprechend 0,79 g Diphenylketen = 98,7%.

III. Angewandt 0,82 g Diphenylketen;  
verbraucht 41,8 ccm 0,1 n-Ba(OH)<sub>2</sub>;  
entsprechend 0,81 g Diphenylketen = 98,8%.

<sup>1)</sup> Versuche zeigten, daß Diphenylessigsäure in alkoholischer Lösung maßanalytisch bestimmt werden kann.

<sup>2)</sup> Gewöhnlicher Äther wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium und sodann über Natrium stehengelassen, über Natrium destilliert und schließlich mit ausgekochtem, destilliertem Wasser bis zur Sättigung geschüttelt.

Bedenkt man, daß in der großen Empfindlichkeit von Diphenylketen gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff auch dann, wenn besondere Vorsichtsmaßregeln innegehalten werden, wohl immer eine Fehlerquelle liegen wird, so wird man sich mit den vorstehenden Resultaten zufriedenstellen.

Die Methode zur Messung der Anlagerungsgeschwindigkeit von Diphenylketen an ungesättigte Verbindungen nimmt also folgende Form an: Reines Diphenylketen wird in Kügelchen, die ca. 1 g fassen, eingefüllt. Äquimolekulare Mengen von Diphenylketen und der ungesättigten Substanz (wenn flüssig ebenfalls in Kügelchen eingeschmolzen) gibt man in ein ziemlich dickwandiges Reagenzglas von ca. 100 ccm Inhalt, zieht dessen oberen Teil zu einer Kapillare aus und verdrängt die Luft durch mehrmaliges Evakuieren und Nachströmlassen von Kohlendioxyd. Die Kapillare wird zugeschmolzen, wenn das Reagenzglas evakuiert ist. Sodann werden die beiden Kügelchen zertrümmert; das Reagenzglas wird in einen Thermostaten von 60° eingetaucht. (Die Temperatur, bei der die Anlagerungsversuche durchgeführt wurden, durfte nicht zu hoch gewählt werden, um die Polymerisation von Diphenylketen auszuschalten, aber auch nicht zu tief, weil die meisten der untersuchten Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam mit Diphenylketen reagieren.) Die Anlagerungsversuche dauerten je nach der größeren oder geringeren Reaktionsfähigkeit der Äthylenverbindung  $\frac{1}{2}$  Std. bis 8 Tage. Nach bestimmten Zeiten wurden die Reagenzgläser dem Thermostaten entnommen und das nicht angelagerte Diphenylketen in folgender Weise in Säure übergeführt: Die Kapillare wurde unter 100 ccm wässrigem Äther<sup>1)</sup> zertrümmert. Der einschießende Äther führte das unveränderte Diphenylketen in kurzer Zeit in Säure über. Wenn Entfärbung eingetreten war, wurde die ätherische Lösung in einen Erlenmeyer gespült, der Äther sodann abdestilliert. Der Rückstand wurde in 50 ccm säurefreiem Alkohol aufgenommen und mit 0,1 n-Ba(OH)<sub>2</sub>(Phenolphthalein) titriert.

<sup>1)</sup> Über die Darstellung von wässrigem Äther siehe Anm. 2, S. 81.

### Polymerisation von Diphenylketen.

Um zu prüfen, ob die Ergebnisse der Anlagerungsversuche durch die gleichzeitige Polymerisation von Diphenylketen beeinflußt werden, wurde untersucht, wie stark sich Diphenylketen polymerisiert, wenn man es 8 Tage auf 60° erhitzt.

I. Angewandt 1,28 g Diphenylketen;  
 nach 8 Tagen verbraucht: 62,0 ccm 0,1 n-Ba(OH)<sub>2</sub>;  
 entsprechend 1,2 g Diphenylketen = 93,7% unverändert.

II. Angewandt 1,04 g Diphenylketen;  
 nach 8 Tagen verbraucht: 51,0 ccm 0,1 n-Ba(OH)<sub>2</sub>;  
 entsprechend 0,99 g Diphenylketen = 95,2% unverändert.

Die Versuche zeigen, daß Diphenylketen unter den angegebenen Bedingungen sich nur zu einem geringen Bruchteil polymerisiert. Da es sich in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich um vergleichende Untersuchungen handelt, so wurde der durch die Polymerisation des Diphenylketens bedingte geringe Fehler nicht berücksichtigt. Allerdings können Zusätze die Polymerisation stark beschleunigen und bei Resultaten, bei denen nach 8 Tagen bis 10% Diphenylketen verschwunden sind, ist es zweifelhaft, ob überhaupt das Diphenylketen in Reaktion getreten ist, oder ob nicht die Polymerisation katalytisch beschleunigt worden ist. Bei der Diskussion der Messungsergebnisse im theoretischen Teil ist dies berücksichtigt.

### 3. Darstellung der Reaktionsprodukte.

Anlagerungsprodukte von Diphenylketen an die untersuchten Äthylenderivate wurden nur dann isoliert, wenn die ungesättigte Verbindung genügend rasch mit Diphenylketen reagierte und das Reaktionsprodukt gut kristallisierte. In der Regel wurden äquimolekulare Mengen von Diphenylketen und der ungesättigten Substanz im Bombenrohr in Kohlendioxidatmosphäre auf 60° oder 100° erhitzt. Wenn die Anlagerung nicht quantitativ erfolgte, so wurde das nicht

angelagerte Diphenylketen durch wässrigen Äther in die Säure übergeführt und diese durch Schütteln mit Sodaauslösung entfernt. Da von den in den Bereich dieser Untersuchung gezogenen Körpern nicht besonders viele mit Diphenylketen glatt reagieren, so ist auch die Zahl der isolierten Additionsprodukte nicht groß.

## B. Zusammenstellung der Resultate der experimentellen Untersuchung.

Die Anordnung der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen erfolgt zweckmäßig nach folgenden Gesichtspunkten:

- I. Aliphatische Kohlenwasserstoffe und Halogenverbindungen.
- II. Aliphatische Äther.
- III. Aliphatische Ester.
- IV. Styrollderivate.
- V. Aromatische Ester.
- VI. Cyclisch-ungesättigte Verbindungen.
- VII. Butadienderivate.

Sofern es sich als notwendig erweist, wird zunächst die Darstellung der Verbindung beschrieben; sodann folgt die Darlegung der Resultate der Polymerisations- und Anlagerungsversuche; schließlich wird das Reaktionsprodukt, wenn isoliert, beschrieben.

Die Ergebnisse der quantitativen Bestimmungen sind für sämtliche ungesättigten Verbindungen in gleicher Anordnung in Tabellen zusammengestellt.

In der Tabelle „Polymerisation“ findet man in der ersten Kolonne die Reaktionsdauer in Stunden oder Tagen, in der zweiten die polymerisierte Menge in Gramm, in der dritten die polymerisierte Menge in Prozenten des Gesamtumsatzes, in der vierten schließlich die Mittelwerte der Prozentzahlen.

In der Tabelle „Anlagerung“ findet man in der ersten Kolonne die angewandten Mengen der Komponenten in Gramm, in der zweiten die Reaktionsdauer in Minuten,

Stunden oder Tagen, in der dritten die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter 0,1 n-Ba(OH)<sub>2</sub>, in der vierten den Umsatz in Prozenten des Gesamtumsatzes, in der fünften endlich die Mittelwerte der Prozentzahlen in ganzen Einheiten.

## I. Aliphatische Kohlenwasserstoffe und Halogenverbindungen.

### 1. Trimethyläthylen. Sdp. 36°<sup>1)</sup>.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,2	4	4
6	0,2	4	

Anlagerung:

Keten g	Trimethyläthylen g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,96	+ 0,34	8	26,0	47,9	48
1,23	+ 0,44	8	32,7	48,8	

### 2. Vinylbromid. Sdp. 16°<sup>2)</sup>.

In einen Bromierungskolben gibt man eine Lösung von 120 g Äthylenbromid in 60 ccm Alkohol. Man erwärmt im Luftbad und läßt alsdann aus einem Tropftrichter eine Lösung von 45 g Ätzkali in 230 g Alkohol langsam zufließen. Das Vinylbromid destilliert durch einen aufsteigenden Kühler ab. Es wird in 2 Spiralvorlagen, die in Kältemischung stehen, verflüssigt. Ausbeute 60 g = 88%.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	1,0	20	19
6	0,9	18	

<sup>1)</sup> Präparat von Kahlbaum.

<sup>2)</sup> Regnault, A. 15, 63 (1835).

## Anlagerung:

Keten g	Vinylbromid g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,99	+ 0,57	3	45,2	11	—
1,30	+ 0,72	8	56,3	16	16
1,0	+ 0,56	8	43,4	16	

3. Symmetrisches Dichloräthylen. Sdp. 55°<sup>1)</sup>.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,1	2	2
6	0,1	2	

## Anlagerung:

Keten g	Dichloräthylen g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,28	+ 0,64	8	53,0	19,5	18
0,95	+ 0,48	8	40,6	16,9	

## 4. Symmetrisches Dibromäthylen. Sdp. 107—108°.

Dargestellt nach der Vorschrift von Moureu<sup>1)</sup> aus Acetylentetrabromid und Zinkstaub.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,1	2	2
6	0,1	2	

## Anlagerung:

Keten g	Dibromäthylen g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,97	+ 0,92	8	42,1	15,5	14
0,99	+ 0,95	8	44,2	13,2	

<sup>1)</sup> Präparat vom Konsortium für elektrochem. Industrie in Nürnberg.<sup>2)</sup> Moureu, Bl. (3) 21, 99 (1899).

### 5. Asymmetrisches Dibromäthylen. Sdp. <sup>725</sup> 84—85°.

Demole<sup>1)</sup> hat diese Verbindung durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Vinyltribromid mit Kaliumacetat und Soda dargestellt. Bequemer erhält man sie nach der Vorschrift von Gray<sup>2)</sup>: Eine Lösung von 80 g Vinyltribromid in 30 ccm absolutem Alkohol wird mit Kältemischung gekühlt. Unter Durchleiten von Stickstoff — das asymmetrische Dibromäthylen ist empfindlich gegen Sauerstoff — läßt man sodann eine alkoholische Natriumäthylatlösung (aus 6,9 g Natrium + 70 g absolutem Alkohol) durch einen Tropftrichter einfließen. Um gleichzeitig gebildetes Bromacetylen zu entfernen, wird schließlich auf dem Wasserbad noch kurze Zeit erwärmt. Dann gießt man die Mischung in Wasser, trennt das ausgeschiedene Öl ab, trocknet mit Chlorcalcium in Kohlensäureatmosphäre und destilliert unter Durchleiten von Kohlendioxyd. Ausbeute 41 g = 75%.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Nach sechs Tagen hat sich das asymmetrische Dibromäthylen zersetzt. Beim Öffnen des Bombenrohres entweicht Bromwasserstoff. Im Rohr bleibt eine schwarze Schmiere.

#### Anlagerung:

Keten g	Dibromäthylen g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,20	+ 1,15	1	58,2	5,9	7
0,92	+ 0,87	1	43,7	7,6	
1,37	+ 1,30	8	61,9	12,5	13
1,10	+ 1,02	8	48,9	13,6	

Ein kristallisiertes Anlagerungsprodukt wurde nicht erhalten.

<sup>1)</sup> Demole, Bl. 29, 204 (1878); 34, 201 (1880).

<sup>2)</sup> Gray, Soc. 71, 1024 (1897).

## 6. Trichloräthylen. Sdp. 85° 1).

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,1	2	2
6	0,1		

Anlagerung:

Keten g	Trichloräthylen g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> cem	Keten angelagert %	Mittel %
1,23	+ 0,84	8	56,2	11,4	11
0,97	+ 0,66	8	44,2	11,4	

## 7. Tetrachloräthylen. Sdp. 116° 1).

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,1	2	2
6	0,1	2	

Anlagerung:

Keten g	Tetrachloräthylen g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> cem	Keten angelagert %	Mittel %
0,78	+ 0,66	8	35,8	10,2	10
0,69	+ 0,59	8	31,9	10,2	

## 8. Allylbromid. Sdp. 718 69—70° 2).

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,2	4	4
6	0,2	4	

1) Präparat vom Konsortium für elektrochem. Ind. in Nürnberg.

2) Präparat von Kahlbaum.

## Anlagerung:

Keten g	Allylbromid g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,94	+ 0,58	8	33,1	32,0	32
0,90	+ 0,56	8	32,0	31,2	

## II. Aliphatische Äther.

9. Vinyläthyläther. Sdp. <sub>721</sub> 34—34,5°.

Der Vinyläthyläther bildet sich nach Claisen<sup>1)</sup> in leidlicher Ausbeute, wenn man Acetal mit Phosphorpentoxyd bei Gegenwart von reinem Chinolin kocht. Da eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens noch nicht publiziert ist, soll dies nachfolgend geschehen:

Als Apparat dient ein Rundkolben, der durch Gummistopfen zunächst mit einem Aufsteigerrohr (ca. 50 cm lang und 5 cm weit, gefüllt mit Glaskugeln) verbunden ist, so daß das Acetal bei der ziemlich lebhaften Reaktion nicht direkt überdestillieren kann, sondern längere Zeit in den Kolben zurückfließt. Am Ende des Aufsteigerrohres ein Thermometer zur Kontrolle der Temperatur der abziehenden Dämpfe und ein gut wirkender Abwärtskühler (langer Liebig-Kühler). An letzterem mit Gummistopfen ein Vorstoß; dieser durch Gummistopfen verbunden mit einem Bromierungskolben, der sich in Eiswasser befindet; der Bromierungskolben verbunden mit einer Spiralvorlage ebenfalls in Eiswasser.

In den Rundkolben gibt man 121 g Phosphorpentoxyd und gießt darüber ein Gemisch von 100 g Acetal und 167 g Chinolin (synthetisch!) und sorgt durch Umschwenken für gute Verteilung der Masse. Alsdann wird im Luftbad erwärmt. Unter fortschreitender Bräunung des Phosphorpentoxyds erfolgt eine lebhafte Reaktion. Im Bromierungskolben verdichtet sich eine farblose Flüssigkeit. Temperatur der abziehenden Dämpfe nicht über 50°. Das Destillat wird mit Hilfe eines

<sup>1)</sup> Claisen, B. 31, 1021 (1898). Schriftliche Mitteilung von Herrn Geheimrat Prof. Claisen an Herrn Prof. Staudinger.

langen Glasperlensatzes fraktioniert. Das Niedersiedende wird über Chlorcalcium gut getrocknet und dann nochmals sorgfältig mit Glasperlensatz destilliert. Ausbeute 25 g. Dauer der Reaktion ca. 4 Stunden.

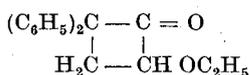
Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,3	6	7
6	0,4	8	

Anlagerung:

Keten g	Äther g	Zeit in Stunden	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,06	+ 0,40	1	4,4	92,0	92
1,07	+ 0,40	1	4,5	91,6	

Reaktionsprodukt: 1,1-Diphenyl-3-Äthoxycyclobutanon-4:



7,3 g Diphenylketen (1 Mol) und 3,0 g Vinyläthyläther ( $1\frac{1}{10}$  Mol) wurden im Bombenrohr 24 Std. auf 60° erhitzt. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde in wässrigem Äther aufgenommen, die Lösung mit Sodalösung, sodann mit Wasser geschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wurde abgesaugt, der feste Rückstand (8 g) in heißem Alkohol gelöst und mit soviel Wasser versetzt, daß eben eine ganz schwache Trübung entstand. Wurde sodann der Alkohol abgesaugt, so fiel ein weißes, kristallinisches Pulver aus. Es wurde abgenutscht, mit etwas Wasser nachgewaschen und getrocknet. Das Anlagerungsprodukt löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Petroläther. Weißes, kristallinisches Pulver aus niedrigsiedendem Petroläther. Smp. 71—72°.

Analyse:

0,1147 g Substanz:  
C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>

0,3412 g CO<sub>2</sub>;  
Ber.: C 81,20  
Gef.: C 81,08

0,0734 g H<sub>2</sub>O.  
H 6,76  
H 7,11

Bei längerem Stehen (einige Monate) zersetzt sich der Körper teilweise; die Farbe schlägt in Gelb um; der Geruch von Vinyläthyläther ist wahrnehmbar. Eine Probe zeigte nach sechsmonatigem Aufbewahren den Schmelzpunkt 56—60°. Wenn man das Additionsprodukt auf höhere Temperatur erhitzt, so tritt Aufspaltung in die Komponenten ein.

#### 10. Allyläthyläther. Sdp. 62—63° 1).

Zu 20 g Allylbromid ließ ich eine alkoholische Natriumäthylatlösung (3,8 g Natrium in 40 ccm Alkohol) zutropfen. Zur Beendigung der Reaktion wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde vom Natriumbromid abfiltriert, das Filtrat mit Wasser versetzt, die obere Schicht mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und sodann destilliert. Ausbeute 6 g = 43%.

Polymerisation: Angewandt 2,5 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,2	8	8
6	0,2	8	

Anlagerung:

Keten g	Äther g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,96	+ 0,42	8	22,0	55,2	56
0,99	+ 0,44	8	21,5	57,5	

### III. Aliphatische Ester.

#### 11. Acrylsäureäthylester. Sdp. 11 17—18°.

Caspary und Tollens<sup>2)</sup>, Buchner<sup>3)</sup>, Vorländer und Knöttsch<sup>4)</sup> verwendeten Zink und Schwefelsäure für die Bromabspaltung aus dem Dibrompropionsäureester. Röh m<sup>5)</sup>

1) Brühl, A. 200, 177 (1880).

2) Caspary u. Tollens, A. 167, 247 (1873).

3) Buchner, A. 273, 222 (1893).

4) Vorländer u. Knöttsch, A. 294, 317 (1897).

5) Röh m, B. 34, 573 (1901).

arbeitete mit Zink und absolutem Alkohol. Da die Trennung des Esters vom Alkohol sehr mühsam ist und die Reindarstellung, die hier notwendig war, mit großen Verlusten verbunden ist, habe ich folgenden einfacheren Weg eingeschlagen, indem ein höhersiedender Alkohol verwendet wurde:

Als Apparat dient ein gewöhnlicher Destillationskolben. Durch ein kurzes Stück Vakuumschlauch ist das Abflußrohr mit einer Spiralvorlage, die in Kohlensäureäther steht, verbunden. In den Kolben gibt man 10 g Zinkpulver<sup>1)</sup> und übergießt es mit 10 ccm Benzylalkohol<sup>2)</sup>. Auf den Kolben setzt man sodann einen Tropftrichter. Die Apparatur wird evakuiert. Aus dem Tropftrichter läßt man alsdann eine Lösung von 40 g Dibrompropionsäureäthylester in 40 ccm Benzylalkohol zutropfen. Die Reaktion setzt nach kurzer Zeit ein. Der Zufluß des Dibrompropionsäureesters wird so geregelt, daß die Reaktion selbständig fortschreitet. Der entstehende Acrylsäureester wird kontinuierlich abgesaugt<sup>3)</sup>. Das Absaugen wird erleichtert, wenn man den Kolbeninhalt etwas umschüttelt. Wenn ungefähr die Hälfte des Dibrompropionsäureesters zutropft ist, erwärmt man auf ca. 45—50°. Die Reaktion ist nach 1 Std. beendigt. Das Destillat wird über etwas wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und sodann im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 12 g = 78%.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	3,3	66	68
6	3,5	70	

<sup>1)</sup> Zinkstaub darf für die Bromabspaltung nicht verwendet werden, da er gleichzeitig reduzierend auf den gebildeten Acrylsäureester wirkt. Man erhält so neben Acrylsäureester immer auch Propionsäureester. Die beiden Ester können durch fraktionierte Destillation nicht getrennt werden.

<sup>2)</sup> In amylalkoholischer Lösung reagiert Zinkpulver nicht.

<sup>3)</sup> Durch das Absaugen wird die Reduktion des Acrylsäureesters verhindert.

## Anlagerung:

Keten g	Ester g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,02	+ 0,52	8	39,9	24,5	24
1,05	+ 0,54	8	39,6	22,9	

Ein Anlagerungsprodukt konnte nicht gefaßt werden. Da hauptsächlich Polymerisation des Acrylsäureesters erfolgt, sind die Reaktionsprodukte immer schmierig.

12. Crotonsäureäthylester. Sdp. <sub>726</sub> 133—135°<sup>1)</sup>.

Eine Mischung von 10 g Crotonsäure, 60 g absolutem Alkohol und 10 g konzentrierter Schwefelsäure wurde 5 Std. auf dem Wasserbad gekocht. Der Ester wurde in bekannter Weise isoliert. Ausbeute 7 g = 54%.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,2	4	4
6	0,2	4	

## Anlagerung:

Keten g	Ester g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,20	+ 0,72	8	49,9	19,2	18
1,15	+ 0,69	8	48,8	17,4	

13. Ölsäureäthylester. Sdp. <sub>13</sub> 216—218°<sup>2)</sup>.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,2	4	4
6	0,2	4	

<sup>1)</sup> Brühl, A. 235, 9 (1886).

<sup>2)</sup> Diese Verbindung wurde mir von Herrn Ing. chem. J. Meyer zur Verfügung gestellt.

## Anlagerung:

Keten g	Ester g	Zeit in Stunden	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,35	+ 0,56	15	12,0	34,3	—
0,87	+ 1,40	24	23,0	48,3	48
0,50	+ 0,80	24	13,4	48,0	
0,90	+ 1,45	72	12,4	73,0	73
0,97	+ 1,55	72	13,6	73,2	

Ein kristallisiertes Anlagerungsprodukt konnte nicht isoliert werden.

14. Fumarsäureäthylester. Sdp.<sub>12</sub> 99—100°<sup>1)</sup>.

Polymerisation: Angewandt 2,5 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,1	4	5
6	0,15	6	

## Anlagerung:

Keten g	Ester g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,88	+ 0,80	1	44,3	2,0	1
0,70	+ 0,62	1	35,5	1,5	
0,80	+ 0,72	3	38,6	6,3	7
0,88	+ 0,80	3	42,2	7,0	
0,95	+ 0,85	8	43,3	11,6	11
1,14	+ 1,0	8	52,1	11,4	

15. Maleinsäureäthylester. Sdp.<sub>12</sub> 104—105°<sup>2)</sup>.

Man löst 5,0 g Natrium in 100 ccm Alkohol, verdünnt mit 100 ccm Wasser und trägt in die Lösung 15 g Maleinsäure ein. Man fällt sodann mit einer wässrigen Lösung von 44 g Silbernitrat, saugt ab und trocknet das maleinsäure Silber sorgfältig.

15 g des fein gepulverten Silbersalzes werden mit 70 g Äthyljodid übergossen. Die Reaktion setzt nach kurzer Zeit

<sup>1)</sup> Präparat von Kahlbaum.

<sup>2)</sup> R. Anschütz, B. 11, 1644 (1878); 12, 2280 (1879).

ein. Sie wird beendet, indem noch 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit etwas absolutem Äther ausgewaschen. Äther und Äthyljodid werden abdestilliert; der Maleinsäureester wird im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 5 g.

Polymerisation: Angewandt 2,5 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,3	12	10
6	0,2	8	

Anlagerung:

Keten g	Ester g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,34	+ 1,20	8	50,4	26,9	26
0,79	+ 0,70	8	30,2	25,4	

16. Methylenmalonsäureäthylester. Sdp. <sub>714</sub> 203—205°<sup>1)</sup>.

Polymerisation: Ich habe die Polymerisation nicht quantitativ untersucht. Es ist bekannt, daß der Methylenmalonsäureester in kürzester Zeit (innerhalb 1—2 Std.) in ein Dimeres übergeht.

Anlagerung: Da der Methylenmalonester sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch polymerisiert, wurde die Anlagerung bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 17°) bestimmt; da auch das Polymere wohl immer neben dem monomolekularen Ester zugegen ist, wurde ein großer Überschuß des Esters angewandt. Diphenylketen: Ester = 1 : 4.

Keten g	Ester g	Zeit in Stunden	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,73	+ 2,60	1	12,1	68,5	67
0,85	+ 3,0	1	15,2	66,0	

Obwohl der Ester sich recht leicht an Diphenylketen anlagert, konnte ein Reaktionsprodukt nicht isoliert werden.

<sup>1)</sup> Haworth u. Perkin, Soc. 73, 339 (1898).

17. Äthylentetracarbonsäureäthylester. Smp. 54—55°<sup>1)</sup>.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0	0	—

Anlagerung:

Keten g	Ester g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,05	+ 1,53	8	47,3	12,4	11
0,95	+ 1,39	8	43,8	10,5	

## IV. Styrolerivate.

18. Styrol. Sdp. <sub>12</sub> 36—36,5°<sup>2)</sup>.Polymerisation<sup>3)</sup>: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Stunden	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
1	1,0	20	21
1	1,1	22	
3	2,2	44	45
3	2,3	46	
15	5,0	100	100
15	5,0	100	

Anlagerung:

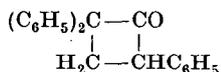
Keten g	Styrol g	Zeit in Stunden	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,10	+ 0,58	1	31,9	43,7	45
1,09	+ 0,58	1	30,5	45,9	
1,05	+ 0,56	3	14,0	74,3	74
0,93	+ 0,50	3	12,5	74,2	
1,85	+ 0,98	6	7,3	92,5	93
1,22	+ 0,65	6	4,3	93,5	
1,42	+ 0,76	24	0,4	99,5	99,5
1,15	+ 0,61	24	0,4	99,5	

1) Ich verdanke diese Verbindung Herrn Dr. W. Kreis.

2) Fittig, A. 195, 131 (1879).

3) Stobbe, A. 371, 259 (1909); 409, 1 (1915).

Reaktionsprodukt: 1,1-Diphenyl-3-Phenylcyclobutanon-4.



8,0 g Diphenylketen (1 Mol) und 4,5 g Styrol (1 Mol) wurden im Bombenrohr 24 Std. auf 60° erhitzt. Die Mischung erstarrte zu einem weißen, kristallisierten Körper; er löst sich in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Äther, heißem Alkohol. Weiße Nadeln aus Alkohol vom Smp. 135—136°. Ausbeute: 11,5 g = 93%.

Analyse:

0,2445 g Substanz :	0,7905 g CO <sub>2</sub> ;	0,1345 g H <sub>2</sub> O.
C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O	Ber.: C 88,59	H 6,04
	Gef.: C 88,18	H 6,11

Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunkts-  
erniedrigung:

- I. 0,155 g Substanz in 13,236 g Benzol: T<sub>1</sub> — T<sub>2</sub> = 0,209°  
 II. 0,240 g Substanz in 13,236 g Benzol: T<sub>1</sub> — T<sub>2</sub> = 0,322°

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O Gef.

	I	II
Molekulargewicht	298	280 281

Verhalten bei höherer Temperatur: Erhitzt man das Anlagerungsprodukt in einem Kölbchen im Vakuum auf höhere Temperatur (ca. 200°), so zersetzt es sich quantitativ in Diphenylketen und Styrol. Diphenylketen wurde nachgewiesen als Diphenylacetanilid. Weiße Nadeln aus Eisessig vom Smp. 179—180°.

Verhalten gegen Eisenchlorid: Das Reaktionsprodukt wurde mit einer alkoholischen Lösung von Ferrichlorid erhitzt. Es trat keine Färbung auf.

Versuch zur Darstellung des Oxims: 3,0 g des Anlagerungsproduktes, in 70 ccm heißem Alkohol gelöst, wurden mit 1,0 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,4 g Bariumcarbonat versetzt und die Mischung 8 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Dann wurde heiß filtriert. Beim Erkalten schieden sich 0,8 g des unveränderten Anlagerungs-

produktes aus. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Wasser versetzt; es fielen weitere 2 g des unveränderten Additionsproduktes aus. Ein Oxim hatte sich nicht gebildet.

Versuch zur Darstellung des Semicarbazons: 2,0 g des Additionsproduktes wurden mit 100 ccm Alkohol und 6 ccm Semicarbazidchlorhydratlösung (enthaltend 1,3 g Semicarbazidchlorhydrat + 1,6 g Natriumacetat) übergossen und die Mischung 3 Tage geschüttelt. Dann wurde filtriert. Der Rückstand war unverändertes Additionsprodukt. Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt; es fiel ein weißer Körper aus; aus Alkohol umkristallisiert erwies er sich ebenfalls als unveränderter Ausgangskörper. Ein Semicarbazon hatte sich nicht gebildet.

Versuch zur Darstellung der Benzalverbindung: 1,0 g des Anlagerungsproduktes wurde in 30 ccm heißem Alkohol gelöst und sodann 0,5 g Benzaldehyd und 2 ccm 10 proz. Natronlauge hinzugefügt. Unter Rückfluß wurde noch 1 Std. auf dem Wasserbad gekocht. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Nach dem Absaugen blieb ein fester Körper zurück, der sich als unverändertes Additionsprodukt erwies. Es hatte sich keine Benzalverbindung gebildet.

Darstellung der  $\alpha, \alpha, \gamma$ -Triphenylbuttersäure durch Einwirkung von methylalkoholischem Natron auf 1,1-Diphenyl-3-Phenylcyclobutanon-4.

5 g des Anlagerungsproduktes aus Diphenylketen und Styrol wurden in eine methylalkoholische Natriummethylatlösung (aus 5 g Natrium + 70 ccm Methylalkohol + 4 ccm Wasser) eingetragen und 8 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad gekocht. Dann wurde mit etwas Wasser versetzt, das ausgeschiedene Natriumsalz der Triphenylbuttersäure abgenutzt, mit Wasser ausgewaschen und dann in heißem Wasser gelöst. Die Lösung wurde filtriert, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Triphenylbuttersäure fiel als weißer, voluminöser Niederschlag aus. Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essig-

ester, heißem Ligroin. Weißes, kristallinisches Pulver aus Ligroin. Smp. 178—179°. Ausbeute 4 g rein.

Bestimmung des Äquivalentgewichtes:

0,3130 g Säure (gelöst in Aceton) verbrauchten 10,0 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Ba(OH)<sub>2</sub>

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Gefunden:

Äquivalentgewicht: 316      313

Analyse der Säure:

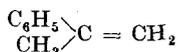
0,1269 g Substanz : 0,3887 g CO<sub>2</sub>; 0,0707 g H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber.: C 83,6      H 6,3

Gef.: C 83,53      H 6,2

Verhalten der Säure bei höherer Temperatur: Die Säure wurde 3 Stunden auf 260—270° erhitzt. Sie zerfiel in Styrol und Diphenyllessigsäure. (Mischprobe 145°).

19.  $\alpha$ -Methylstyrol. Sdp. <sub>13</sub> 57°<sup>1)</sup>.



Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

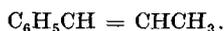
Zeit in Stunden	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
15	0,1	2	2
15	0,1	2	
72	0,3	6	5
72	0,2	4	
144	0,5	10	11
144	0,6	12	

Anlagerung:

Keten g	Methylstyrol g	Zeit in Stunden	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,09	+ 0,65	6	25,6	54,1	53
1,16	+ 0,70	6	28,1	52,6	
1,22	+ 0,73	15	14,9	76,2	76
1,09	+ 0,65	15	13,8	75,2	
0,96	+ 0,58	24	8,0	84,4	84
0,99	+ 0,59	24	8,3	83,9	

Das Reaktionsprodukt wurde nicht isoliert.

<sup>1)</sup> Tieffennau, C. 1907 I, 1200.

20.  $\beta$ -Methylstyrol. Sdp. <sub>12</sub> 66°<sup>1)</sup>.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Stunden	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
15	0	0	
15	0	0	0
72	0,1	2	
72	0,1	2	2
144	0,2	4	
144	0,2	4	4

Anlagerung:

Keten g	Methylstyrol g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,03	+ 0,62	8	34,4	34,9	
1,15	+ 0,70	8	37,8	36,5	36

21.  $p$ -Methylstyrol. Sdp. <sub>13</sub> 60—62°.

Klages<sup>2)</sup> hat dieses Styrolderivat aus  $p$ -Acetotoluol dargestellt. Bequemer gewinnt man es durch Umsetzung von  $p$ -Toluylaldehyd mit Methylmagnesiumjodid. Das Carbinol verliert, allerdings nicht besonders glatt, 1 Mol. Wasser, wenn man es über Kaliumpyrosulfat destilliert. Aus 50 g  $p$ -Toluylaldehyd erhielt ich 25 g  $p$ -Methylstyrol = 51%.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Stunden	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
3	2,4	48	
3	2,6	52	50
6	3,7	74	
6	3,5	70	72
15	5,0	100	
15	5,0	100	100

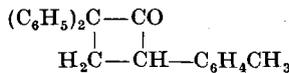
<sup>1)</sup> Klages, B. 36, 621 (1903).

<sup>2)</sup> Klages, B. 35, 2247 (1902).

## Anlagerung:

Keten g	Methylstyrol g	Zeit in Stunden	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,45	+ 0,27	1	7,9	66,7	65
1,07	+ 0,64	1	20,2	63,6	
1,25	+ 0,75	3	11,2	82,5	82
1,19	+ 0,71	3	11,2	81,5	
0,66	+ 0,40	6	2,2	93,9	—
0,84	+ 0,50	24	1,7	96,5	97
0,93	+ 0,56	24	1,4	96,8	

Reaktionsprodukt: 1,1-Diphenyl-3-tolylecyclo-  
butanon-4.



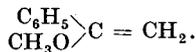
5,0 g Diphenylketen (1 Mol) und 3,0 g p-Methylstyrol (1 Mol) wurden im Bombenrohr 24 Std. auf 60° erhitzt. Der Inhalt erstarrte zu einem weißen, festen Körper, der sich in Essigester, Benzol, Chloroform, Äther, heißem Alkohol löst. Weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Smp. 117°. Ausbeute: 6,5 g = 81%.

## Analyse:

0,1026 g Substanz : 0,3324 g CO<sub>2</sub>; 0,0626 g H<sub>2</sub>O.  
 $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$  Ber.: C 88,46 H 6,46  
 Gef.: C 88,30 H 6,72

Beim Erhitzen des Anlagerungsproduktes auf höhere Temperatur bilden sich Diphenylketen und p-Methylstyrol zurück.

22.  $\alpha$ -Methoxystyrol. Sdp.<sub>12</sub> 80—81°.



Darstellung: Im wesentlichen folgte ich der Vorschrift von Moureu<sup>1)</sup>.

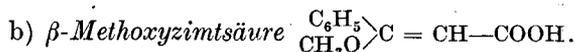
a)  $\beta$ -Methoxyzimtsäuremethylester  $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{C} = \text{CH}-\text{COOCH}_3.$

16 g Phenylpropioisäuremethylester (aus Phenylpropioisäure<sup>2)</sup>) und absolutem Methylalkohol bei Gegenwart von

<sup>1)</sup> Moureu, Bl. (3) 31, 515, 521, 525 (1904).

<sup>2)</sup> B. 24, 4113 (1881); 34, 3647 (1901); 36, 902 (1903).

konzentr.  $H_2SO_4$ ) wurden 2 Std. mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat (aus 2,3 g Natrium + 50 g absolutem Methylalkohol) gekocht. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Öl ab, das mit etwas Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, sodann  $\frac{1}{2}$  Std. auf  $180^\circ$  erhitzt und schließlich im Vakuum fraktioniert wurde. Ausbeute 12,8 g.



6,5 g  $\beta$ -Methoxyzimtester wurden mit einer Mischung von 4,3 g Kaliumhydroxyd, 30 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser 6 Std. gekocht. Der Alkohol wurde sodann zur Hauptsache abdestilliert, der Rückstand mit etwas Eis versetzt und mit verdünnter  $H_2SO_4$  angesäuert. Die Säure wurde abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 3,9 g rohe  $\beta$ -Methoxyzimtsäure.

c)  $\alpha$ -Methoxystyrol.

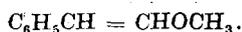
Die rohe, trockene  $\beta$ -Methoxyzimtsäure wurde unter gewöhnlichem Druck auf  $180^\circ$  erhitzt, bis kein Kohlendioxyd mehr entwich (ca.  $\frac{1}{2}$  Std.). Das  $\alpha$ -Methoxystyrol wurde im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 2,3 g = 34% berechnet auf Phenylpropolsäureester.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,9	18	17
6	0,8	16	

Anlagerung:

Keten g	Methoxystyrol g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,02	+ 0,71	1	42,2	19,6	—
0,63	+ 0,44	3	22,4	31,8	—
1,03	+ 0,72	8	32,2	39,8	40
1,04	+ 0,73	8	32,4	39,4	

23.  $\beta$ -Methoxystyrol. Sdp. <sub>13</sub> 98—99°<sup>1)</sup>.

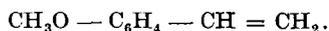
Polymerisation: Angewandt 2,5 g.

Zeit in Stunden	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
15	0,1	4	4
15	0,1	4	
72	0,2	8	
72	0,3	12	10
144	0,4	16	
144	0,4	16	16

Anlagerung:

Keten g	Methoxystyrol g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,70	+ 0,50	1	19,8	46,0	—
1,0	+ 0,70	3	11,1	78,0	—
0,99	+ 0,70	5	6,1	87,9	—
1,14	+ 0,80	8	6,5	88,6	—

Reaktionsprodukt: Weiße Nadeln (aus Alkohol). Smp. 100—101°. Löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, unlöslich in Petroläther. Das zur Verfügung stehende Material reichte für eine Analyse nicht mehr aus.

24.  $p$ -Methoxystyrol. Sdp. <sub>13</sub> 91—93°<sup>2)</sup>.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Stunden	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
3	1,5	30	
3	1,7	34	32
6	2,5	50	
6	2,7	54	52
15	4,0	80	
15	3,9	78	79

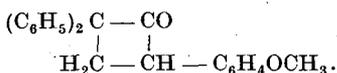
<sup>1)</sup> Nef, A. 308, 267 (1899); 342, 220 (1905). — Straus, B. 44, 3519 (1911).

<sup>2)</sup> Klages, B. 43, 195 (1910).

## Anlagerung:

Keten g	Methoxystyrol g	Zeit in Minuten	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,10	+ 0,77	15	14,3	74,5	73
1,28	+ 0,90	15	18,4	71,9	
0,96	+ 0,67	30	8,1	83,4	85
1,08	+ 0,76	30	7,9	86,1	

Reaktionsprodukt: 1,1-Diphenyl-3-Anisylcyclo-  
butanon-4.



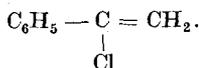
4,2 g Diphenylketen (1 Mol) und 3,0 g p-Methoxystyrol (1 Mol) wurden 24-Std. im Bombenrohr auf 60° erhitzt. Das Additionsprodukt ist löslich in Benzol, Essigester, Chloroform, unlöslich in Alkohol und Petroläther. Weißes, kristallinisches Pulver (aus Petroläther) vom Smp. 77—78°. Ausbeute 6 g = 84%.

## Analyse:

0,1766 g Substanz	: 0,5469 g CO <sub>2</sub> ;	0,1041 g H <sub>2</sub> O.
C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Ber.: C 84,14	H 6,14
	Gef.: C 84,42	H 6,51

Der Körper erleidet beim Erhitzen auf höhere Temperatur Spaltung in Diphenylketen und p-Methoxystyrol.

25. α-Chlorstyrol. Sdp.<sub>12</sub> 81—82°<sup>1)</sup>.



Polymerisation: α-Chlorstyrol zersetzt sich, wenn man es längere Zeit auf 130° erhitzt. Öffnet man den Kolben, so entweicht Chlorwasserstoff. Im Kolben bleibt eine dunkle Schmiere.

## Anlagerung:

Keten g	Chlorstyrol g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,44	+ 1,0	3	89,4	—	—

<sup>1)</sup> Friedel, J. 1868, 411; C. r. 67, 1192; A. 217, 105 (1883)

89,4 ccm 0,1 n-Ba(OH)<sub>2</sub> entsprechen 1,73 g Diphenylketen. Der Mehrverbrauch an Barytlauge rührt wahrscheinlich daher, daß aus dem  $\alpha$ -Chlorstyrol HCl abgespalten wird.

26.  $\beta$ -Chlorstyrol. Sdp.<sub>13</sub> 81—82°<sup>1)</sup>.



Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Stunden	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
15	0	0	0
15	0	0	
72	0,2	4	4
72	0,2	4	
144	0,6	12	11
144	0,5	10	

Anlagerung:

Keten g	Chlorstyrol g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,04	+ 0,73	1	51,3	4,0	5
1,54	+ 1,08	1	73,8	7,0	
0,81	+ 0,57	3	37,0	11,2	11
1,06	+ 0,75	3	49,2	11,4	
1,45	+ 1,01	8	59,2	20,7	20
1,12	+ 0,78	8	46,3	19,6	

27. p-Chlorstyrol. Sdp.<sub>12</sub> 74°.



Diese Verbindung ist bis jetzt noch nicht dargestellt. Man erhält sie aus p-Chlorbenzaldehyd und Methyljodid nach der Methode von Grignard.

Zu dem aus 8,5 g Magnesium und 50 g Methyljodid bereiteten Grignardschen Reagens ließ ich unter guter Kühlung 50 g p-Chlorbenzaldehyd in Äther zutropfen. Das Reaktionsprodukt wurde in angesäuertes Eiswasser gegossen, die ätherische Schicht über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Carbinol (36 g) über Kaliumpyrosulfat destilliert. Ausbeute 15 g = 30%.

<sup>1)</sup> Biltz, A. 296, 266 (1897).

## Analyse:

I. 0,1518 g Substanz: 0,3889 g CO<sub>2</sub>; 0,0756 g H<sub>2</sub>O  
 II. 0,1519 g Substanz: 0,3883 g CO<sub>2</sub>; 0,0754 g H<sub>2</sub>O



Ber.: C 69,40      H 5,09  
 Gef.: I C 69,82      H 5,53  
       II C 69,70      H 5,46

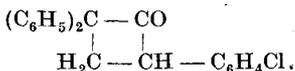
Polymerisation: Angewandt 2,5 g.

Zeit in Stunden	Polymer. Menge	Polymer. Menge	Mittel
	g	%	
1	0,7	28	
1	0,7	28	28
3	1,3	52	
3	1,5	60	56
6	1,8	72	
6	1,9	76	74
15	2,2	88	
15	2,1	84	86

## Anlagerung:

Keten	Chlorstyrol	Zeit in Stunden	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten	Mittel
g	g			angelagert	
0,93	+ 0,65	1	30,9	35,5	36
1,11	+ 0,78	1	36,4	37,0	
1,22	+ 0,85	3	23,2	63,0	—
0,86	+ 0,60	6	12,3	72,0	
0,90	+ 0,63	6	12,8	72,3	72
0,98	+ 0,69	15	8,2	83,7	—
0,93	+ 0,65	24	3,1	93,5	—

Reaktionsprodukt: 1,1 - Diphenyl - 3 - Chlorphenylcyclobutanon - 4.



6,0 g Diphenylketen (1 Mol) + 4,3 g p-Chlorstyrol (1 Mol) wurden im Bombenrohr 24 Std. auf 60° erhitzt. Das kristallisierte Anlagerungsprodukt ist löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Essigester, heißem Alkohol. Weißes, kristallinisches Pulver (aus Alkohol) vom Smp. 120—121°. Ausbeute 8,5 g = 82%.

## Analyse:

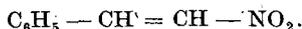
0,1953 g Substanz : 0,5661 g CO<sub>2</sub>; 0,0979 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>OCl Ber.: C 79,39 H 5,11

Gef.: C 79,05 H 5,56

Durch Erhitzen auf höhere Temperatur zerfällt der Körper in die Bestandteile Diphenylketen und p-Chlorstyrol.

28.  $\beta$ -Nitrostyrol. Smp. 57°<sup>1)</sup>.



Polymerisation: Angewandt 2,5 g.

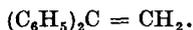
Zeit in Stunden	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
15	0,1	4	4
15	0,1	4	

## Anlagerung:

Keten g	Nitrostyrol g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,97	+ 0,75	1	10,4	79,4	79
0,99	+ 0,77	1	10,9	78,8	

Reaktionsprodukt: Löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther, Alkohol. Man löst den Körper in etwas Benzol, filtriert und fällt mit Äther. Weißes Pulver, stickstoffhaltig. Sintert bei 170°, verflüssigt sich zu einer braunroten Schmelze zwischen 190—195°.

29. Asymmetrisches Diphenyläthylen. Sdp.<sub>12</sub> 137—139°.



A. Klages<sup>2)</sup> hat dieses Äthylenderivat durch Umsetzung von Benzophenon mit Methylmagnesiumjodid dargestellt. Ich habe es aus Acetophenon und Phenylmagnesiumbromid erhalten. Das Carbinol spaltet glatt 1 Mol Wasser ab, wenn man es über Kaliumpyrosulfat destilliert. Aus 50 g Acetophenon erhält man 50 g asymmetrisches Diphenyläthylen.

<sup>1)</sup> Thiele, A. 325, 7 (1902).

<sup>2)</sup> Klages, B. 35, 2647 (1902).

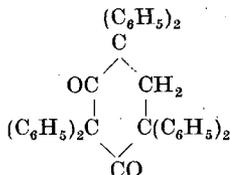
## Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Stunden	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
15	0,1	2	2
15	0,1	2	
72	0,3	6	6
72	0,3	6	
144	0,4	8	9
144	0,5	10	

## Anlagerung:

Keten g	Diphenyläthylen g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> cm	Keten angelagert %	Mittel %
1,0	+ 0,93	1	40,8	21,0	21
0,85	+ 0,78	1	34,4	21,2	
0,93	+ 0,86	3	27,6	42,0	41
1,07	+ 1,0	3	32,9	40,2	
0,97	+ 0,90	8	15,3	69,1	69
0,98	+ 0,91	8	15,4	69,4	

Reaktionsprodukt<sup>1)</sup>: 1,3,5-Hexaphenylcyclohexandion - 4,6.



8,7 g Diphenylketen (2 Mol) + 4,0 g asymmetrisches Diphenyläthylen (1 Mol) wurden im Bombenrohr 14 Tage auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in wässrigem Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zunächst mit Sodalösung geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Sodann wurde der Äther abgesaugt. Der feste Rückstand wurde aus Ligroin 110—140° umkristall-

<sup>1)</sup> Von H. W. Klever bereits kurz untersucht. Die Aufzeichnungen von H. W. Klever wurden mir von Herrn Prof. Staudinger freundlichst zur Verfügung gestellt.

siert. Das Anlagerungsprodukt fiel als weißes Pulver aus. Smp. 180—181°. Es löst sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff; es ist unlöslich in Alkohol und Petroläther.

Analyse:

0,1444 g Substanz	:	0,4684 g CO <sub>2</sub> ;	0,0747 g H <sub>2</sub> O.
C <sub>42</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Ber.:	C 88,73	H 5,63
2 C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O + 1 C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	Gef.:	C 88,46	H 5,74

Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunkts-  
erniedrigung<sup>1)</sup>:

0,187 g Substanz in 10,10 g Benzol:	T <sub>1</sub> — T <sub>2</sub> = 0,179°
Ber. für C <sub>42</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden:
Molekulargewicht: 568	528

Darstellung der  $\alpha, \gamma, \epsilon$ -Hexaphenyl- $\delta$ -Ketocapron-  
säure durch Einwirkung von methylalkoholischem  
Natron auf das Anlagerungsprodukt Diphenyl-  
keten + asymmetrisches Diphenyläthylen.

1,1 g des Anlagerungsproduktes wurden in eine methyl-  
alkoholische Lösung von Natriummethylat (aus 0,2 g Natrium  
+ 12 ccm Methylalkohol + 0,5 ccm Wasser) eingetragen  
und die Mischung 5 Std. auf dem Wasserbad unter Rückfluß  
gekocht. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure neutralisiert,  
der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenom-  
men, die wässrige Lösung zur Entfernung neutraler Bei-  
mengungen ausgeäthert und dann angesäuert. Die weiß  
ausfallende Säure ist löslich in Chloroform, Äther, Alkohol,  
Essigester, Aceton, nicht löslich in Ligroin und Petroläther.  
Weiße Nadelchen (aus Petroläther) vom Smp. 121—123°.

Analyse:

0,0574 g Substanz	:	0,1812 g CO <sub>2</sub> ;	0,0314 g H <sub>2</sub> O.
C <sub>42</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	Ber.:	C 86,0	H 5,8
	Gef.:	C 86,05	H 6,07

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von H. W. Klever.

30. Stilben. Smp. 124—125°<sup>1)</sup>.

Polymerisation: Angewandt 2,5 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0	0	0
6	0	0	0

Anlagerung:

Keten g	Stilben g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,03	+ 0,96	8	47,3	10,7	12
1,08	+ 1,0	8	48,4	12,9	

## V. Aromatische Ester.

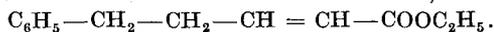
31. Zimtsäuremethylester. Smp. 36°<sup>2)</sup>.

Polymerisation: Angewandt 2,5 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0	0	—

Anlagerung:

Keten g	Ester g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,23	+ 1,02	8	55,3	13,0	13
1,13	+ 0,94	8	51,2	12,4	

32. *o*-Phenyl- $\Delta^x$ -Pentensäureäthylester. Sdp. <sub>0,02</sub> 105—106°<sup>3)</sup>.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,3	6	7
6	0,4	8	

1) Curtius u. Jay, J. pr. 39, 44 (1889).

2) Präparat von Kahlbaum.

3) Diesen Körper verdanke ich Herrn Ing. chem. W. Enz.

## Anlagerung:

Keten g	Ester g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,97	+ 1,02	8	41,0	17,5	17
1,05	+ 1,10	8	44,7	17,2	

33. *δ*-Phenyl- $\Delta^{\beta}$ -Pentensäureäthylester. Sdp. <sub>10</sub> 146—148°<sup>1)</sup>.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,8	16	15
6	0,7	14	

## Anlagerung:

Keten g	Ester g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,79	+ 0,83	8	35,0	14,0	14
0,79	+ 0,83	8	35,4	12,7	
0,72	+ 0,76	8	32,0	14,0	

34. Benzalmalonsäureäthylester. Sdp. <sub>11</sub> 177—179°.

Polymerisation: Angewandt 2,5 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,1	4	4
6	0,1	4	

## Anlagerung:

Keten g	Ester g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,81	+ 1,04	8	34,3	17,3	18
1,06	+ 1,36	8	44,7	18,0	

<sup>1)</sup> Ich verdanke diesen Körper Herrn Ing. chem. F. Müller.

## VI. Cyclisch-ungesättigte Verbindungen.

## 35. Tetrahydrobenzol. Sdp. 82—83°.

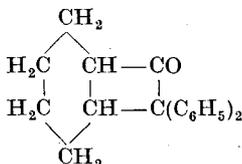
Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,1	2	2
6	0,1	2	

Anlagerung:

Keten g	Cyclohexen g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> cem	Keten angelagert %	Mittel %
1,11	+ 0,47	1	53,0	7,3	7
1,0	+ 0,43	1	48,0	7,0	
0,80	+ 0,35	3	34,6	16,3	16
0,89	+ 0,40	3	38,5	15,7	
1,05	+ 0,44	8	34,7	36,2	36
0,79	+ 0,33	8	26,3	35,5	

Reaktionsprodukt:



Erhitzt man 9,7 g Diphenylketen (1 Mol) und 4,1 g Tetrahydrobenzol (1 Mol) im Bombenrohr 10 Tage auf 100°, so erhält man einen festen Körper, der in Chloroform, Benzol, Aceton, Äther, Schwefelkohlenstoff, heißem Alkohol löslich ist, sich nicht löst in Petroläther und kaltem Alkohol. Weiße Nadelchen (aus Alkohol) vom Smp. 129—130°. Ausbeute 8,5 g = 60%.

Analyse:

0,2834 g Substanz	:	0,9051 g CO <sub>2</sub> ;	0,1872 g H <sub>2</sub> O.
C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O	Ber.:	C 86,90	H 7,30
	Gef.:	C 87,10	H 7,34

Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunkts-erniedrigung.

I. 0,161 g Substanz in 11,777 g Benzol:  $T_1 - T_2 = 0,265^\circ$   
 II. 0,089 g Substanz in 11,777 g Benzol:  $T_1 - T_2 = 0,137^\circ$

Ber. für $C_{20}H_{20}O$	Gef.:
	I      II
Molekulargewicht    276	258    275

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur bilden sich Diphenylketen und Tetrahydrobenzol zurück.

### 36. Cyclopentadien. Sdp. $41-42^\circ$ 1).

Polymerisation: Stobbe und Reuss<sup>2)</sup> haben die Polymerisation von Cyclopentadien genauer untersucht; auf diese Arbeit sei also verwiesen. Cyclopentadien polymerisiert sich sehr rasch.

#### Anlagerung:

Keten g	Cyclopentadien g	Zeit in Minuten	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,90	+ 0,32	5	9,0	81,2	—
1,12	+ 0,39	15	4,8	92,0	—
1,14	+ 0,40	30	3,6	93,9	93
0,89	+ 0,31	30	3,5	92,2	—
1,06	+ 0,37	120	2,0	96,2	—

Reaktionsprodukt: Es ist von Staudinger<sup>3)</sup> bereits dargestellt und beschrieben worden. Kristallwarzen (aus Petroläther oder Methylalkohol) vom Smp.  $89-90^\circ$ . Analyse und Molekulargewichtsbestimmung beweisen, daß der Körper durch Anlagerung von 1 Mol Diphenylketen an 1 Mol Cyclopentadien entstanden ist. Beim Erhitzen zersetzt er sich in die Ausgangskörper.

Von Cyclopentadienderivaten beanspruchen die Fulvene ein besonderes Interesse.

Die Polymerisation der Fulvene ist quantitativ noch nicht untersucht worden. Jedenfalls polymerisieren sie sich langsamer als Cyclopentadien selbst.

1) Aus Dicyclopentadien dargestellt.

2) Stobbe u. Reuss, A. 391, 151 (1912).

3) Staudinger, A. 356, 94 (1907); B. 44, 531 (1911).

Über die Anlagerung von Fulvenen an Diphenylketen hat H. W. Klever<sup>1)</sup> Versuche angestellt. Danach reagiert Dimethylfulven mit Diphenylketen nicht. Aus Phenylmethylfulven und Diphenylketen konnte eine geringe Menge eines festen Additionsproduktes gewonnen werden. Es ist unlöslich in Petroläther, Alkohol, Äther, Aceton, schwer löslich in heißem Essigester, leicht in Chloroform, Benzol. Farblose Kristalle (aus Essigester) vom Smp. 168—169°.

## Analyse:

0,2067 g Substanz : 0,6809 g CO<sub>2</sub>; 0,1178 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O Ber.: C 89,46 H 6,12  
 Gef.: C 89,84 H 6,33

Aus der Analyse zu schließen ist also der Körper durch Anlagerung äquimolekularer Mengen der Ausgangskörper entstanden.

37. Inden. Sdp. <sub>12</sub> 64—65°.

Polymerisation: Angewandt 2,5 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,5	20	20
6	0,5	20	

## Anlagerung:

Keten g	Inden g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,10	+ 0,60	1	31,5	39,0	
0,66	+ 0,40	1	20,7	40,0	39
0,99	+ 0,59	3	27,3	46,5	
1,04	+ 0,62	3	29,8	44,3	45
1,12	+ 0,67	8	31,1	46,4	
1,29	+ 0,77	8	37,1	44,2	45

<sup>1)</sup> Nach Aufzeichnungen von H. W. Klever, welche mir von Herrn Prof. Staudinger zur Verfügung gestellt wurden.

38.  $\alpha$ -Methylfuran. Sdp. 63°<sup>1)</sup>.

Polymerisation: Angewandt 2,5 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,2	8	7
6	0,15	6	

Anlagerung:

Keten g	Sylvan g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,93	+	8	38,6	19,4	19
0,89	+	8	37,6	18,0	

39. Cumaron. Sdp.<sub>13</sub> 59—60°.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,1	2	2
6	0,1	2	

Anlagerung:

Keten g	Cumaron g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,93	+	8	36,5	23,7	23
0,95	+	8	37,4	23,1	

40. Thiophen. Sdp.<sub>725</sub> 82—83°.

Polymerisation: Angewandt 2,5 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0	0	0
6	0	0	

<sup>1)</sup> Wolff, A. 394, 101 (1912).

## Anlagerung:

Keten g	Thiophen g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,06	+ 0,45	8	44,2	18,9	20
0,83	+ 0,36	8	33,3	21,7	

41. Pyrrol. Sdp.  $724$  129—130°<sup>1)</sup>.

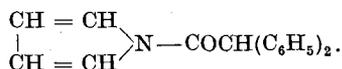
Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,2	4	5
6	0,3	6	

## Anlagerung:

Keten g	Pyrrol c	Zeit in Stunden	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,90	+ 0,31	6	2,1	95,6	95
1,74	+ 0,60	6	4,9	94,6	

Reaktionsprodukt: Diphenylacetylpyrrol.



Diesen Körper erhält man leicht aus Pyrrol und Diphenylketen, wenn man die Komponenten in petrolätherischer Lösung zur Reaktion bringt. Nach eintägigem Stehen in Kohlendioxydatmosphäre scheiden sich weiße Kristalle aus, die durch Umkristallisieren aus Äther gereinigt werden. Smp. 122°.

## Analyse:

- I. 0,1699 g Substanz : 8,42 ccm N (17°; 723 mm).  
 II. 0,2033 g Substanz : 0,6152 g CO<sub>2</sub>; 0,1014 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1627 g Substanz : 0,4925 g CO<sub>2</sub>; 0,0840 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> ON	Ber.:	C 82,8	H 5,7	N 5,4
	Gef.:	I. —	—	N 5,54
		II. C 82,55	H 5,58	—
		III. C 82,58	H 5,78	—

<sup>1)</sup> Präparat von Kahlbaum. — Die Versuche über das Reaktionsprodukt wurden von Herrn E. Staudt ausgeführt.

Erhitzt man den Körper auf höhere Temperatur, so wird er in Pyrrol und Diphenylketen gespalten.

#### 42. N-Methylpyrrol. Sdp. <sub>730</sub> 113°.

Dargestellt aus Pyrrolkalium<sup>1)</sup> und Methyljodid nach der Vorschrift von Hesse<sup>2)</sup>. Zur Entfernung von Pyrrol wurde zweimal über Kalium destilliert. Aus 30 g Pyrrolkalium erhielt ich 13 g N-Methylpyrrol.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	0,1	2	3
6	0,2	4	

Anlagerung:

Keten g	Methylpyrrol g	Zeit in Stunden	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,06	+ 0,44	6	32,6	40,6	—
0,99	+ 0,42	15	13,7	73,0	—
1,23	+ 0,52	24	10,7	83,0	83
1,20	+ 0,50	24	10,5	83,4	

Reaktionsprodukt: 5,9 g Diphenylketen (1 Mol) und 2,5 g N-Methylpyrrol (1 Mol) wurden 5 Tage auf 60° erhitzt. Das Reaktionsgemisch erstarrte nicht vollständig. Man saugte ab und wusch mit etwas Petroläther aus. Zur Reinigung wurde der Körper in siedendem Benzol gelöst, die Lösung filtriert und das Benzol im Exsikkator so weit abgesaugt, daß eben eine schwache Trübung auftrat. Auf Zusatz von Äther fiel das Anlagerungsprodukt als weißes Pulver aus. Es sintert bei 190° und verflüssigt sich unter Zersetzung bei ca. 200°. Der Körper löst sich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, heißem Benzol; er ist unlöslich in Essigester, Äther, Petroläther, Alkohol.

<sup>1)</sup> Reynolds, Soc. 95, 506 (1909).

<sup>2)</sup> Hesse, B. 47, 422 (1914).

## Analyse:

0,1338 g Substanz : 3,4 ccm N (24°, 724 mm).

Berechnet für:

Gefunden:

1 C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O + C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N; 2 C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O + C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N

N: 5,1

3,0

2,8

Das Reaktionsprodukt ist danach entstanden aus 2 Mol Diphenylketen + 1 Mol N-Methylpyrrol. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt Spaltung in die Ausgangskörper ein.

## VII. Butadienderivate.

43. Isopren. Sdp. <sub>722</sub> 32—33°<sup>1)</sup>.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	3,0	60	62
6	3,2	64	

Anlagerung:

Keten g	Isopren g	Zeit in Stunden	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
1,12	+ 0,40	6	22,7	60,7	59
0,99	+ 0,35	6	21,4	57,6	
0,99	+ 0,35	15	11,3	77,8	77
0,95	+ 0,33	15	11,1	76,8	
0,94	+ 0,33	24	6,7	86,2	86
1,10	+ 0,40	24	8,5	85,5	

44. β, γ-Dimethylbutadien-1,3. Sdp. <sub>722</sub> 65—66,5°.

Polymerisation: Angewandt 5,0 g.

Zeit in Tagen	Polymer. Menge g	Polymer. Menge %	Mittel %
6	1,0	20	18
6	0,8	16	

<sup>1)</sup> Dargestellt aus Limonen. Vgl. Muntwyler, Diss. Zürich 1917.

## Anlagerung:

Keten g	Methylisopren g	Zeit in Tagen	0,1 n-Ba(OH) <sub>2</sub> ccm	Keten angelagert %	Mittel %
0,93	+ 0,38	1	32,3	32,2	32
0,48	+ 0,19	1	16,8	31,2	
1,10	+ 0,50	3	23,8	58,2	57
0,80	+ 0,35	3	18,3	55,8	
0,72	+ 0,30	8	9,7	73,6	75
0,75	+ 0,34	8	8,9	77,3	

Reaktionsprodukt: Es wurde versucht, Anlagerungsprodukte von Isopren und Methylisopren an Diphenylketen zu isolieren; die erwarteten Sechsringe konnten indessen nicht gefaßt werden.

## Curriculum vitae.

Ich, Emil Suter von Kölliken (Aargau), geboren den 22. Februar 1891, besuchte vom Frühling 1898 bis Ostern 1907 die Primar- und Bezirksschule in Reinach (Aargau), hierauf das Gymnasium in Aarau, wo ich die Maturitätsprüfung im Frühling 1911 bestand. Vom Herbst 1911 bis Frühjahr 1916 studierte ich an der Abteilung für Naturwissenschaften der Eidgen. Techn. Hochschule, die mir im Frühling 1916 das Diplom erteilte. Im Sommersemester 1916 war ich Vorlesungsassistent für org. Chemie, die folgenden vier Semester Privatassistent von Herrn Prof. Dr. H. Staudinger. Als Assistent beschäftigte ich mich mit vorliegender Promotionsarbeit. Meine Studien wurden vom Sommer 1914 bis Sommer 1918 durch aktiven Dienst mehrmals unterbrochen.

---