ETH zürich

ETH Library

# Ueber Diazoverbindungen als Polymerisationskatalysatoren

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**
Ochsner, Heinz

**Publication date:**
1959

**Permanent link:**
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000098933

**Rights / license:**
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Prom. Nr. 2974

# Über Diazoverbindungen als Polymerisationskatalysatoren

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

## PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

HEINZ OCHSNER

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.

von Winterthur

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Juris-Verlag Zürich
1959

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern
und
meiner lieben Frau
in Dankbarkeit gewidmet

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. Hopff,

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für seine Unterstützung und sein Wohlwollen herzlichst danken.

Leer - Vide - Empty

# Inhaltsverzeichnis

## Theoretischer Teil

Einleitung 9

Das Verhalten von Diazoverbindungen in wässriger Lösung 10

Das Verhalten von Diazoverbindungen in organischen Lösungsmitteln 12

- Diazoniumchloride 12
- Diazoniumchloride als Katalysatoren bei der Polymerisation von Methylmethacrylat und Vinylchlorid 13
- Diazotate 15
- Kaliumdiazotate als Katalysatoren bei der Polymerisation von Methylmethacrylat und Vinylchlorid 16
- Diazocyanide 18
- Diazocyanide als Katalysatoren bei der Polymerisation von Methylmethacrylat und Vinylchlorid 19
- Diazoester 19
- Diazoester als Katalysatoren bei der Polymerisation von Methylmethacrylat und Vinylchlorid 22

Der radikalische Charakter der Zersetzungsreaktion von Diazoverbindungen 24

Der Einfluss der Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoverbindungen auf die Polymerisationsinitiierung 24

Der Einfluss der Löslichkeit der Diazoverbindungen auf die Polymerisation 26

Diskussion der Resultate 27

## Praktischer Teil

Ausführung der Polymerisationsversuche 28

- Versuche mit Methylmethacrylat 28
- Versuche mit Vinylchlorid 28
- Die Vergleichspolymerisationen mit $\alpha,\alpha'$-Azodiisobutyronitril und Benzoylperoxyd 29

Polymerisationsversuche mit Diazoniumsalzen als Katalysatoren 33

- Darstellung der Diazoniumsalze 33
- Polymerisationsversuche mit Methylmethacrylat 35
- Polymerisationsversuche mit Vinylchlorid 40

Polymerisationsversuche mit Kaliumdiazotaten als Katalysatoren 41

Darstellung der Kaliumdiazotate 41
Polymerisationsversuche mit Methylmethacrylat 42
Polymerisationsversuche mit Vinylchlorid 46

Polymerisationsversuche mit Diazocyaniden als Katalysatoren 47

Darstellung der Diazocyanide 47
Polymerisationsversuche mit Methylmethacrylat 48
Polymerisationsversuche mit Vinylchlorid 48

Polymerisationsversuche mit Diazoestern als Katalysatoren 48

Darstellung der Diazoester 48
Polymerisationsversuche mit Methylmethacrylat 49
Polymerisationsversuche mit Vinylchlorid 53
Polymerisationsversuche mit Styrol 54

Zusammenfassung 56

Literaturverzeichnis 57

# THEORETISCHER TEIL

## Einleitung

Vinylverbindungen polymerisieren im allgemeinen nach einem Radikalkettenmechanismus. Der Start erfolgt durch aktive Radikale. Bei der Aufspaltung einer kovalenten Bindung sind zwei Fälle möglich:

1. der radikalische Mechanismus

   $A:B \longrightarrow A\cdot + B\cdot$ und

2. der ionische Mechanismus

   $A:B \longrightarrow A:^{\ominus} + B^{\oplus}$

Ist die kovalente Bindung bereits partiell polarisiert, so ist der ionische Mechanismus bevorzugt. Die vorhandene Polarität kann durch polare Lösungsmittel noch verstärkt werden. Die Radikalbildung ist typisch für Reaktionen in der Gasphase und kann entweder durch eine thermische oder photochemische Aktivierung ausgelöst werden. In Lösung besteht aber ausserdem die Möglichkeit der Bildung von Radikalen durch eine Redoxreaktion.

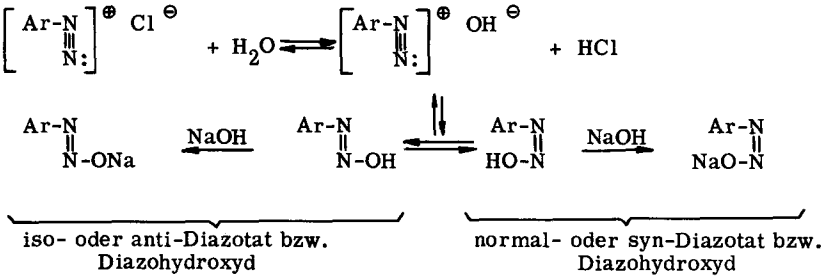
Die thermische Zersetzung von organischen Substanzen ist ein ganz allgemeiner Vorgang zur Darstellung von neutralen Radikalen. Bei Temperaturen von 800° bis 1000° sind praktisch alle organischen Verbindungen "crackbar". Man versteht darunter die Aufspaltung der C-C und der C-H-Bindungen. Manche Verbindungen zerfallen etwas leichter, wie Leermakers[1] bei der thermischen Zersetzung von Diazomethan zeigen konnte. Dieses zerfällt schon zwischen 300° bis 400° unter Bildung von Methylradikalen. Hingegen sind aromatische Azoverbindungen wegen der verschiedenen Mesomeriemöglichkeiten stabiler. (Zersetzung über 800°[2].) Einige aliphatische Azokörper wie Azobisnitrile und Peroxyde zerfallen jedoch unter 100° und werden deshalb seit Jahren erfolgreich zur Initiierung von radikalischen Polymerisationen verwendet.

## Das Verhalten von Diazoverbindungen in wässriger Lösung

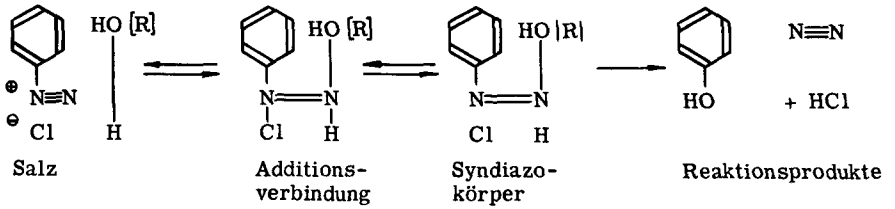
Die Reaktionen von Diazoniumsalzen in wässriger Lösung sind mit wenigen Ausnahmen ionischer Art, da das Diazoniumkation durch Mesomerie stabilisiert wird.

Aus diesen Verbindungen lässt sich leicht Stickstoff abspalten. Dabei können die verschiedensten Substitutionsprodukte entstehen, weil das Aryl-Kation mit in der Lösung vorhandenen Anionen reagieren kann.

Ueber die Spaltung von Diazoniumsalzen in wässriger Lösung sind Hey und Waters[3] der gleichen Ansicht wie Hantzsch[4], dass die Diazoniumsalze in Lösung in einem tautomeren Gleichgewicht mit den Derivaten von Diazohydroxyden stehen, welche in zwei stereoisomeren Formen existieren können.




Von diesen Diazohydroxyden, welche schwache Säuren sind und deshalb mit Alkali-Metallen leicht hydrolysierbare Salze (Diazotate) bilden, ist die Verbindung mit der syn-Diazostruktur unstabil. Es wird nun von allen drei Verfassern angenommen, dass bei allen Zersetzungsreaktionen diese Struktur als Zwischenprodukt gebildet werden müsse. Bei Hey und Waters kann dies durch eine tautomere Umlagerung, bei Hantzsch durch eine Additionsreaktion wie folgt geschehen:



Reaktionskinetische Messungen von Pray[5] und anderen Autoren haben gezeigt, dass diese Auffassung von Hantzsch nicht haltbar ist. Bei einer Aenderung des Arylrestes oder R sollte man annehmen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zu oder abnehmen würde. Dies trifft bei einer Aenderung des Arylrestes tatsächlich zu, für eine Aenderung des Restes R aber nicht. Ausserdem wurde gefunden, dass sowohl das Diazonium-Ion wie auch das undissoziierte Salz die gleiche Reaktivität aufweisen.

Bei speziellen Bedingungen ist es jedoch möglich, auch in wässriger Lösung den radikalischen Charakter der Zersetzungsreaktion zu erhalten. Gomberg und Bachmann[6] schreiben darüber: Bei der Reduktion des Diazoniumsalzes unter Freisetzung von Stickstoff findet eine "Kupplung" von zwei Arylradikalen statt.

$$2\,R\text{-}N{\equiv}\overset{\oplus}{N}\,{}^{\ominus}X + H_2 \longrightarrow R{:}R + 2N_2 + 2HX$$

$$R\text{—}\underset{\oplus}{N}{\equiv}N\,{}^{\ominus}X + H_2 \longrightarrow RH + N_2 + HX$$

Diazoniumsalze mit negativ substituiertem Arylrest gehen diese Reaktion besonders leicht ein. Neben aktivem Wasserstoff als Reduktionsmittel kommen Alkohol, Natriumalkoholat, Zinnchlorür allein oder mit Ameisensäure, fein verteiltes Kupfer oder Kupferchlorür in Frage.

Auch die Untersuchungen von Vorländer und Meyer[7], die bei der Zersetzung von Diazoniumsalzen in einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxydul Azo- und Biarylverbindungen erhielten, weisen auf einen radikalischen Charakter der Reaktion hin.

Diese Erkenntnisse wurden von Cooper[8] für eine mit Diazoniumsalzen initiierte Emulsionspolymerisation ausgewertet. Er fand, dass bei der Zersetzung von Diazoniumverbindungen durch metallische Ionen eine Polymerisation ausgelöst werden kann. p-Nitrobenzoldiazosulfonat wurde dabei als wirksamer Katalysator für die Polymerisation von Methylmethacrylat und Acrylnitril erkannt. Nach einer Induktionsperiode, die umgekehrt proportional zur Konzentration des Diazoniumsalzes und des Metall-Ions ist, setzt eine rasche Polymerisation ein. Die Reaktion der radikalbildenden Stufe wird durch folgende Formel veranschaulicht:

$$R\text{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N + Fe^{\oplus\oplus} \longrightarrow R\text{-}N{=}N\cdot + Fe^{\oplus\oplus\oplus}$$

$$R\text{-}N{=}N\cdot \longrightarrow R\cdot + N_2$$

## Das Verhalten von Diazoverbindungen in organischen Lösungsmitteln

### Diazoniumchloride

Als Massstab für die Bildung von freien Arylradikalen aus Diazoniumsalzen $Ar\text{-}\underset{\oplus}{N}\equiv N\ ^{\ominus}X$ als auch Diazotaten $Ar\text{-}N{=}N\text{-}O^{\ominus}\ Me^{\oplus}$, betrachtet Waters die Leichtigkeit mit der Stickstoff aus diesen Verbindungsklassen ausgeschieden wird. Dies kann aber nur in nichtpolaren, organischen Lösungsmitteln mit niederen Dielektrizitätskonstanten der Fall sein, in denen die Bildung von freien Radikalen am ehesten begünstigt wird.

Diese Theorie stimmt mit der Tatsache überein, dass Benzoldiazoniumchlorid bei Abwesenheit von Metallen, in organischen Lösungsmitteln nicht unter $50^{o}$ zersetzt wird. Benzoldiazoniumchlorid konnte in siedendem Diäthyläther ohne Veränderung erhitzt werden, aber in anderen Lösungsmitteln setzte oft zwischen $50^{o}$ bis $60^{o}$ plötzlich eine heftige Stickstoffentwicklung ein.

Bei weiteren Versuchen fand Waters [9], dass bei der Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid in Aceton verschiedene Metalle angegriffen wurden, obschon die Lösung mit Calciumcarbonat neutral gehalten wurde. Diese experimentellen Befunde stützen die Ansicht von Waters, wonach neutrale freie Radikale bei gewissen Zersetzungsreaktionen auftreten müssen. Neutrale Radikale werden nicht aus einem Diazoniumsalz wie zum Beispiel $C_6H_5\text{-}\underset{\oplus}{N}\equiv N\ ^{\ominus}Cl$ entstehen, bevor es in ein kovalentes Molekül, wie in diesem Fall $C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}Cl$, umgewandelt worden ist. Andrerseits würde das stabile Chlor-Anion durch den ganzen Zersetzungsprozess als solches zurückbleiben. Das Chlor-Anion greift aber in unpolaren Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur keine Metalle an. Im weiteren ist die Hauptreaktion unter neutralen Bedingungen zwischen Aceton und Benzoldiazoniumchlorid folgende:

$$C_6H_5N_2Cl + CH_3COCH_3 \longrightarrow C_6H_6 + ClCH_2COCH_3 + N_2$$

Die Substitution eines Wasserstoff-Atoms in Aceton durch Chlor zeigt, dass die reaktive Form des Chlors während der Zersetzung gebildet werden muss. Diese Reaktion entspricht zweifellos der Reduktion des Diazoniumchlorids durch einen Alkohol.

Hantzsch und Jochem [10] führten die Zersetzung von Diazoniumchloriden in Alkohol aus und erhielten unter teilweiser Oxydation des Alkohols zum Aldehyd verschiedene Phenoläther.

Bei der Zersetzung in Aceton, Essigester oder n-Hexan entstand neben dem chlorierten Lösungsmittel Chlorwasserstoff. Bei der Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid in Tetrachlorkohlenstoff entstand zu 40% Chlorbenzol.

Möhlau und Berger[11] verwendeten trockene Diazoniumsalze, die sie in Benzol oder anderen Aromaten unter Zugabe von Aluminiumchlorid suspendierten. Die Reaktion verläuft analog einer Friedel-Crafts-Reaktion. Auf diese Art stellten sie beispielsweise Phenylnaphthalin dar. Als Nebenprodukte fielen Chlorbenzol und Benzolazonaphthalin an. Weitere Reaktionen wurden in Toluol, Diphenyl, Thiophen, Pyridin und Chinolin ausgeführt. Bei einigen Versuchen ohne Aluminiumchlorid stellten die Autoren fest, dass die Reaktion etwas träger und mit schlechterer Ausbeute vor sich geht.

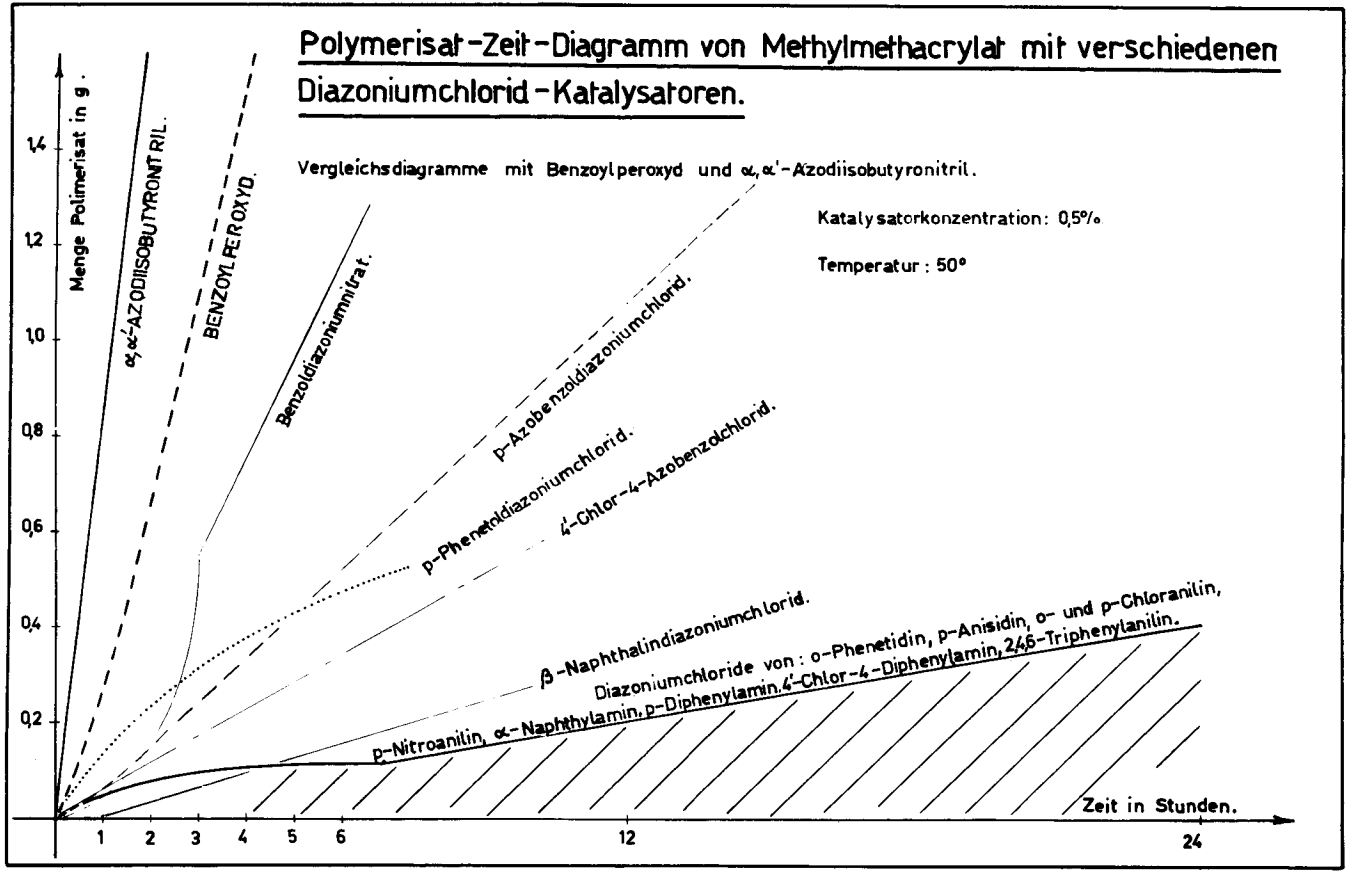
## Diazoniumchloride als Katalysatoren bei der Polymerisation von Methylmethacrylat und Vinylchlorid

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die bei der Zersetzung von Diazoniumchloriden entstehenden Radikale zur Polymerisationsinitiierung zu verwenden. Die Versuche mit Methylmethacrylat wurden bei 50° mit einer Katalysatorkonzentration von 0,5 Gewichtsprozenten und die Versuche mit Vinylchlorid bei 30° und 50° mit einer Katalysatorkonzentration von 0,1% durchgeführt.

Tabelle 1

Resultate der Polymerisationsversuche

| Diazoniumchlorid von: | Methylmethacrylat Polymerisat nach 4 Std. in g bei 50° | Vinylchlorid Polymerisat nach 120 Std. in g bei 30° | bei 50° |
|---|---|---|---|
| Anilin | - | - | |
| p-Toluidin | - | - | |
| p-Xylidin | - | - | |
| Mesitylen | - | - | |
| p-Anisidin | 0,03 | - | |
| p-Phenetidin | 0,39 | - | |
| o-Phenetidin | 0,06 | - | |
| p-Chloranilin | 0,06 | - | |
| o-Chloranilin | 0,07 | - | |
| p-Aminobenzoesäure | - | - | - |
| p-Aminophenol | - | - | - |
| p-Nitroanilin | 0,06 | - | - |
| m-Nitroanilin | - | - | - |
| α-Naphthylamin | 0,08 | - | - |
| β-Naphthylamin | 0,10 | - | - |
| 2-Amino-4-Nitrotoluol | - | - | - |
| 2-Amino-5-Nitrotoluol | - | - | - |
| 5-Chlor-2-Methylanilin | - | - | - |
| p-Diphenylamin | 0,05 | - | |
| 4'-Chlor-4-Aminodiphenyl | 0,11 | - | 0,89 |
| p-Aminoazobenzol | 0,31 | - | - |
| 4'-Chlor-4-Aminoazobenzol | 0,22 | - | - |
| 2,4,6-Triphenylanilin | 0,08 | - | - |


Polymerisat-Zeit-Diagramm von Methylmethacrylat mit verschiedenen Diazoniumchlorid-Katalysatoren.
Vergleichsdiagramme mit Benzoylperoxyd und α,α'-Azodiisobutyronitril.
Katalysatorkonzentration: 0,5%
Temperatur: 50°
Menge Polimerisat in g.
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
α,α'-AZODIISOBUTYRONITRIL.
BENZOYLPEROXYD.
Benzoldiazoniumnitrat.
p-Azobenzoldiazoniumchlorid.
p-Phenetidiazoniumchlorid.
4'-Chlor-4-Azobenzolchlorid.
β-Naphthalindiazoniumchlorid.
Diazoniumchloride von: o-Phenetidin, p-Anisidin, o- und p-Chloranilin,
p-Nitroanilin, α-Naphthylamin, p-Diphenylamin, 4'-Chlor-4-Diphenylamin, 2,4,6-Triphenylanilin.
Zeit in Stunden.
1
2
3
4
5
6
12
24

Aus Tabelle 1 und dem Diagramm kann man entnehmen, dass bei der Polymerisation von Methylmethacrylat eine Auslösung durch Diazoniumsalze möglich ist. Bei der Polymerisation von Vinylchlorid konnte keine katalysierende Wirkung der Diazoniumsalze festgestellt werden. In einigen Fällen wurde überhaupt kein Polymeres gebildet, in anderen betrug das gebildete Polymere weniger als der Blindwert, d.h. die in der gleichen Zeit ohne Katalysator gebildete Menge.

## Diazotate

Kühling[12] fand, dass auch bei der Einwirkung eines Säurechlorids auf die Suspension einer Isodiazoarylnatriumverbindung in einem inerten Lösungsmittel wie Benzol substituierte Benzole und Biarylverbindungen entstehen. Er glaubt, dass die Reaktion über einen Diazoester verläuft.

$$NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}O^{\ominus}\,Na^{\oplus} + RC\overset{O}{\underset{Cl}{}} \longrightarrow NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}O\text{-}C\overset{O}{\underset{R}{}} + NaCl$$

$$NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}O\text{-}C\overset{O}{\underset{R}{}} + C_6H_5\text{-}CH_3 \longrightarrow NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 + R\text{-}C\overset{O}{\underset{OH}{}} + N_2$$

Bamberger[13] behauptet jedoch, dass diese Biarylbildung allein durch thermische Zersetzung des Isodiazoarylnatriums in einem inerten Lösungsmittel vor sich gehe.

$$NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}O^{\ominus}\,Na^{\oplus} + C_6H_6 \longrightarrow NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_5 + N_2 + NaOH$$

Bamberger[14] zeigte, dass auch die Diazoniumoxyde oder -Anhydride zur Biarylbildung befähigt sind.

$$(Cl\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-})_2O + 2\cdot C_6H_6 \longrightarrow 2\cdot C_6H_5\text{-}C_6H_4\text{-}Cl + 2\cdot N_2 + H_2O$$

Wegen der Instabilität dieser Verbindungen wurden keine Versuche mehr in dieser Richtung unternommen.

Erst Gomberg[6] nahm diese Idee wieder auf und verwendete sie zur Arylierung der verschiedensten Verbindungen. Seine Methode besteht darin, ein aromatisches Amin in möglichst wenig Wasser zu diazotieren, dann die "Kupplungskomponente" in der Diazolösung zu suspendieren und anschliessend langsam Natronlauge zuzugeben. Dabei soll sich das Diazooxyd bilden, dass von der benzolischen Phase ("Kupplungskomponente") aufgenommen wird und damit reagiert. Auf diese Weise werten Diphenyl und weitere höher kondensierte Ringe erhalten.

$$R\text{-}\underset{\oplus}{N}\equiv N\ {}^{\ominus}Cl + R'H + NaOH \longrightarrow R\text{-}R' + N_2 + NaCl + H_2O$$

In den einzelnen Stufen sieht die Reaktion folgendermassen aus:

$$2\cdot R\text{-}\underset{\oplus}{N}\equiv N\text{-}\overset{\ominus}{Cl} + 4\cdot NaOH \longrightarrow 2\cdot R\text{-}N{=}N\text{-}O\ {}^{\ominus}Na^{\oplus} + 2\cdot H_2O \rightleftharpoons 2\cdot R\text{-}N{=}N\text{-}OH + 2\cdot NaOH$$

$$+\ 2\ NaCl$$

$$H_2O + 2\cdot N_2 + 2\cdot R\text{-}R' \xleftarrow{2\ R'H} R\text{-}N{=}N\text{-}O\text{-}N{=}N\text{-}R + H_2O$$

Ob nun das Diazooxyd wirklich gebildet wird oder das Diazohydroxyd direkt von der benzolischen Phase aufgenommen wird, spielt für den Verlauf der Reaktion weiter keine grosse Rolle.

Das charakteristische Merkmal der Gomberg-Reaktion besteht, so betont Waters, in der Tatsache, dass in der Bildung von Biarylverbindungen die allgemeingültigen Gesetze der aromatischen Substitution nicht befolgt werden. Die aromatische Substitution folgt dem elektrophilen oder nukleophilen Mechanismus. In der Gomberg-Reaktion tritt jedoch ein dritter Reaktionstyp auf, welcher mit keinen der beiden Typen zusammenfällt, und welcher immer in o- und p-Stellung dirigiert, unabhängig von der dirigierenden Gruppe. Dies scheint klar zu sein, da die normale elektrophile oder nucleophile Substitution selbstverständlich polar, die Bildung von Biarylen durch Diazohydroxyde aber radikalisch ist.

Price und Durham[15] zeigten, dass bei einer analogen Durchführung der Gomberg-Reaktion mit Styrol anstelle von Benzol ein Polystyrol entsteht, bei dem unter den ausgeführten Bedingungen Ketten von 20 Styroleinheiten entstanden, an deren Enden die Katalysatorreste eingebaut waren. Als Katalysator wurde unter anderen p-Brombenzoldiazotat verwendet.

## Kaliumdiazotate als Katalysatoren bei der Polymerisation von Methylmethacrylat und Vinylchlorid

In der eigenen Arbeit wurde versucht Kaliumdiazotate als Polymerisationskatalysatoren zu verwenden. Als Polymerisationsart wurde die Blockpolymerisation gewählt und auf eine Anlehnung an die Gomberg-Reaktion verzichtet. Die Versuche mit Methylmethacrylat wurden bei 50° und 0,5 Gew.% Katalysator, mit Vinylchlorid bei 50° und 0,1% Katalysator durchgeführt.

Es ist also möglich, mit Kaliumdiazotaten bei Methylmethacrylat eine Polymerisation auszulösen, die jedoch je nach Katalysator bei verschiedenen Umsätzen an Polymeren relativ rasch abbricht. Bei der Polymerisation von Vinylchlorid wurden nur geringe Mengen Polymerisat gebildet, die unterhalb des Blindwertes von 0,73 g lagen.

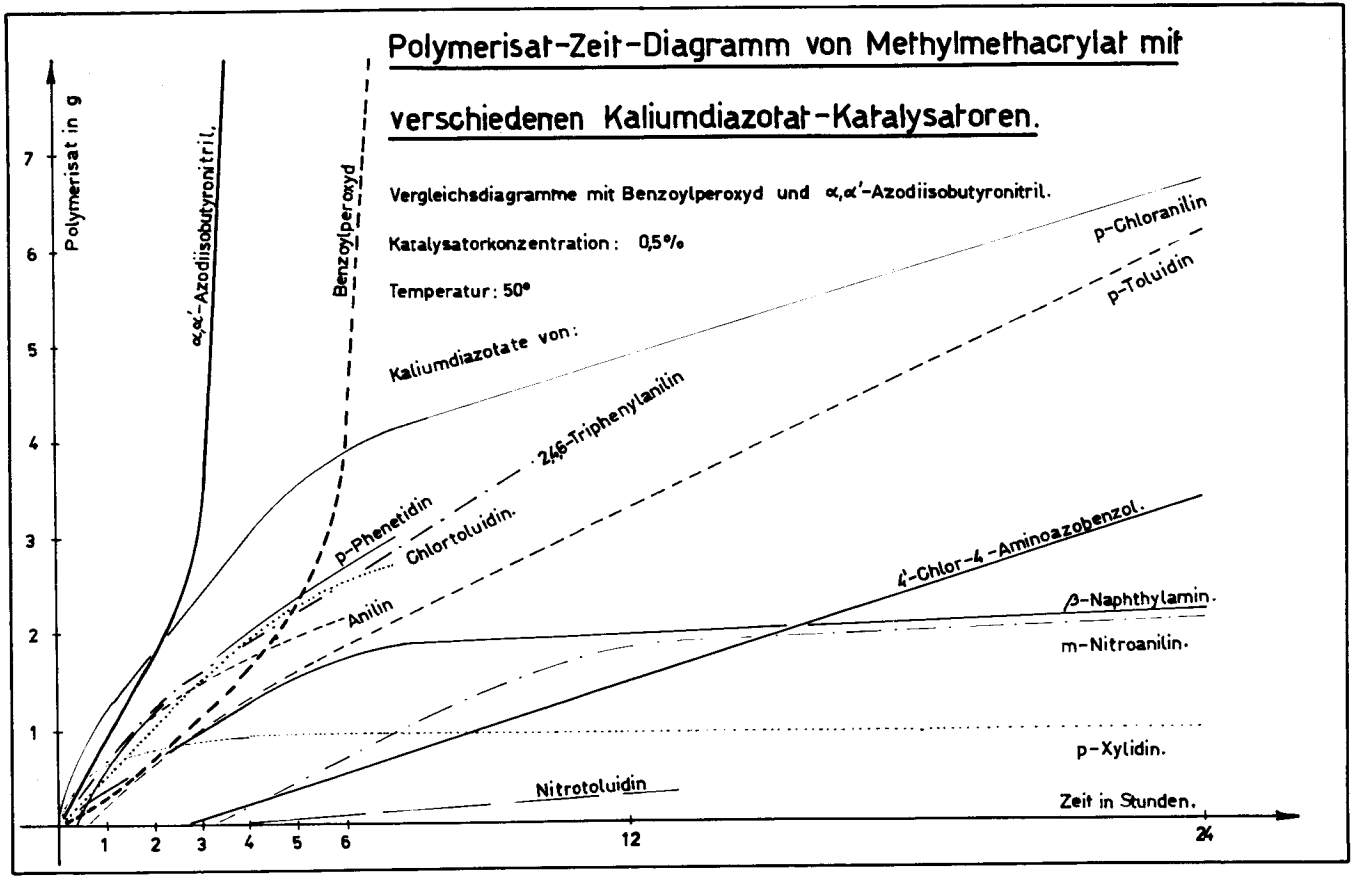

Polymerisat-Zeit-Diagramm von Methylmethacrylat mit verschiedenen Kaliumdiazotat-Katalysatoren.
Vergleichsdiagramme mit Benzoylperoxyd und α,α'-Azodiisobutyronitril.
Katalysatorkonzentration: 0,5%
Temperatur: 50°
Kaliumdiazotate von:
Polymerisat in g
α,α'-Azodiisobutyronitril.
Benzoylperoxyd
p-Chloranilin
p-Toluidin
2,4,6-Triphenylanilin
p-Phenetidin
Chlortoluidin.
Anilin
4'-Chlor-4-Aminoazobenzol.
β-Naphthylamin.
m-Nitroanilin.
p-Xylidin.
Nitrotoluidin
Zeit in Stunden.
1
2
3
4
5
6
7
12
24

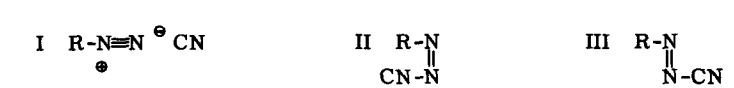
Tabelle 2

Resultate der Polymerisationsversuche

| Kaliumdiazotat von: | | Methylmethacrylat Polymerisat in g nach 4 Stunden | Vinylchlorid Polymerisat in g nach 120 Stunden |
|---|---|---|---|
| Anilin | syn | 1,54 | - |
| | anti | 1,30 | |
| p-Toluidin | syn | 1,23 | - |
| | anti | 1,05 | |
| p-Xylidin | syn | 0,90 | - |
| | anti | 0,62 | |
| p-Phenetidin | syn | 2,07 | - |
| p-Chloranilin | " | 2,55 | - |
| p-Nitroanilin | " | - | - |
| m-Nitroanilin | " | 0,25 | - |
| β-Naphthylamin | " | 1,33 | - |
| 2-Amino-5-Nitrotoluol | " | - | - |
| 5-Chlor-2-Methylanilin | " | 1,68 | - |
| p-Amino-Azobenzol | " | - | - |
| 4'-Chlor-4-Amino-Azobenzol | " | 0,12 | - |
| 2,4,6-Triphenylanilin | " | 1,97 | - |

## Diazocyanide

Die Diazocyanide existieren in drei Formen, nämlich als eigentliche Salzform, sowie als syn- und anti-Formen, wovon die Salzform I nur in wässriger Lösung be-




ständig ist, während die syn- II und anti-III-Formen als kovalente Verbindungen in Wasser kaum, hingegen in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Welche von den drei Formen entsteht, hängt einmal von der Art des Arylrestes R und zweitens von den Reaktionsbedingungen ab. Nach Le Fèvre und Vine[16] konnte die Salzform der Diazocyanide nicht isoliert werden, ausgenommen als Doppelsalze mit Silbercyanid von der Formel $R\text{-}N{\equiv}N\,[Ag(CN)_2]^{\ominus}$ oder im Fall des p-Anisolderivates als $CH_3\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}\underset{\oplus}{N}{\equiv}N\ \overset{\ominus\oplus}{}CN, HCN \cdot H_2O$. Von den beiden Isomeren entsteht das labile syn-Derivat vorwiegend unterhalb $0^o$ (am besten im Temperaturbereich von $-20^o$ bis $-10^o$), während die stabile anti-Verbindung oberhalb $0^o$ entsteht. Bei Zimmertemperatur wird das feste syn-Derivat nur langsam in das anti-Diazocyanid umgelagert. In organischen Lösungsmitteln, besonders in Alkoholen, geht die Isomerisierung wesentlich rascher vor sich.

Die Diazocyanide sind nicht direkt durch Essigsäure oder Kohlensäure zersetzbar. Beide Isomere zeigen vielmehr die Eigenschaften einer echten organischen Cyanverbindung. Beide Isomere sind demzufolge auch farbig. Durch intramolekulare Zersetzung in einer wässrig alkoholischen Lösung zerfällt nur das eine Isomere unter Abspaltung von Stickstoff, und zwar die labile Syndiazoverbindung in Benzonitril, während das stabile unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt (Hantzsch und Schulze[17]).

## Diazocyanide als Katalysatoren bei der Polymerisation von Methylmethacrylat und Vinylchlorid

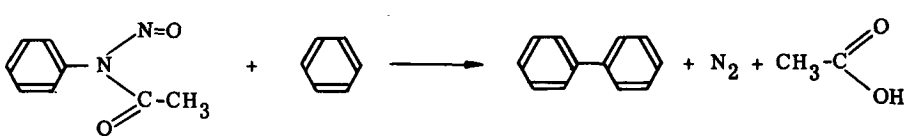
Es wurden Polymerisationsversuche mit Diazocyaniden allein und mit Zusatz von Spuren Kupferacetat durchgeführt. Die Diazocyanide von

Anilin
o-Toluidin
o-Chloranilin
und p-Chloranilin initiierten die Polymerisation weder allein noch mit Zusatz von Kupferacetat.

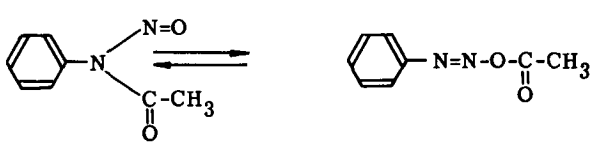
p-Phenetoldiazoniumcyanid ergab mit Kupferacetat bei der Polymerisation von Methylmethacrylat bei 50° nach 24 Stunden 4,78 g und von Vinylchlorid bei 50° nach 120 Stunden 0,37 g Polymeres. (Blindwert: 0,73 g)

## Diazoester

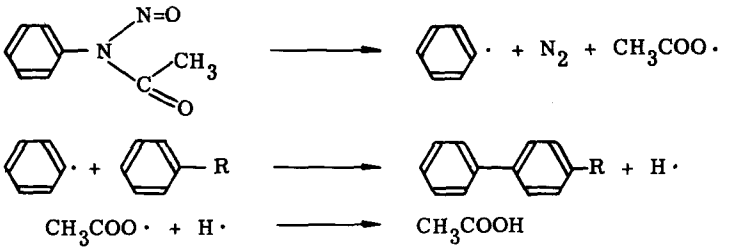
Die Zersetzungsreaktionen von Nitrosoacetaniliden wurden erstmals durch Bamberger[18] beschrieben. Er zeigte, dass beim Stehenlassen einer benzolischen Lösung von Nitrosoacetanilid Diphenyl, Essigsäure und Stickstoff entsteht.




Verschiedene Autoren führen diese Zersetzungsreaktion auf eine vorangehende Tautomerisierung zum Benzolisodiazotat zurück.



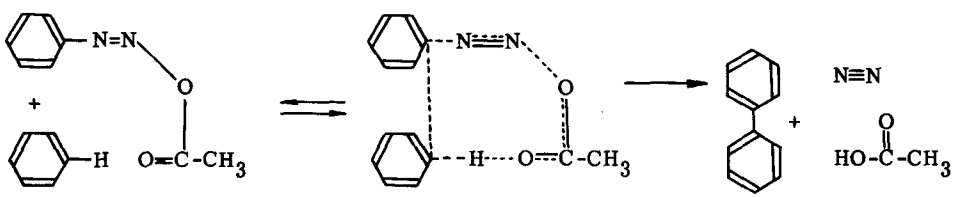
Auf Grund der Reaktionskinetik behaupten Hey und Waters, dass die Bildung von freien Radikalen die primäre, geschwindigkeitsbestimmende Stufe sei und deshalb direkt gemäss nachstehender Gleichung verlaufe.




Diese Theorie Waters wurde von Huisgen[19] bestritten, da nach bekannten Tatsachen das Acetoxyradikal sofort in das Methylradikal und Kohlendioxyd (das teilweise von Waters auch nachgewiesen wurde) zerfallen müsste. Auch das Fehlen von aktivem Wasserstoff und Phenylacetat ist für Huisgen ein Beweis, dass die Hypothese von Waters nicht richtig sein kann.

Huisgen lehnt auch die Ansicht Hodgson's[20] ab, der die Radikalhypothese verwirft und die Biarylkupplung als eine vom Diazoniumkation ausgelöste polare Reaktion ansieht. Eine Heterolyse von kovalenten Verbindungen, die das Anion schwacher Säuren enthalten, wie etwa das Diazohydroxyd oder das Acetation, ist in unpolaren Lösungsmitteln praktisch unmöglich, da die Ionentrennungsarbeit in Medien niedriger Dielektrizitätskonstanten zu gross ist.

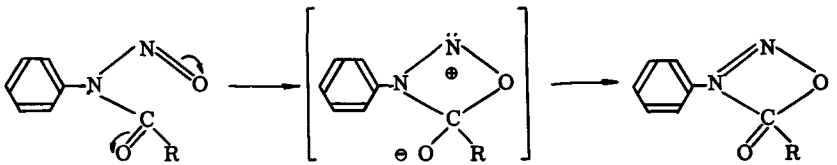
Huisgen betrachtete nach den bisherigen Tatsachen die Entstehung von freien Radikalen als wenig wahrscheinlich und nahm hypothetisch einen sogenannten Feldmechanismus an. Bei diesem bildet die kovalente Diazoverbindung einen Komplex mit dem Lösungsmittel, innerhalb welchem sich jetzt die Radikalreaktion abspielt.



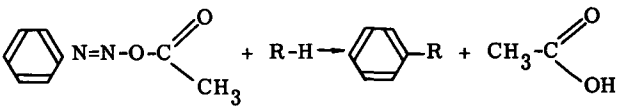

Mit diesem "kryptoradikalischen" Mechanismus deutet Huisgen eine ähnliche Lösung für den Zerfall von Diazoverbindungen an, wie sie von Wieland[21] für die Thermolyse des Dibenzoylperoxyds vorgeschlagen wurde.

Huisgen konnte beweisen, dass bei der Zersetzung von Nitrosoacylarylaminen

die geschwindigkeitsbestimmende Stufe die Isomerisierung des Nitrosamins in den Diazoester ist, die als sogenannte Acylwanderung verläuft.



Weitere Zweifel an der nichtionischen Natur der Nitrosoacetanilid-Reaktionen wurden durch Waters beseitigt, der trockene Nitrosoacetanilide in einer Anzahl verschiedener wasserfreier Lösungsmittel bei Zimmertemperatur zersetzte. Sowohl in n-Hexan, Cyclohexan, Diäthyläther, Dioxan und Aceton wie in Aromaten entstand immer eine substituierte Arylverbindung und Essigsäure.



Mit Tetrachlorkohlenstoff wurden die gleichen Resultate erzielt wie schon durch Hey[22] bei der Reaktion von Diazohydroxyden mit Tetrachlorkohlenstoff. Eine eigenartige Tatsache besteht darin, dass Phenylradikale nie unter sich, sondern nur mit Lösungsmittelmolekülen reagieren.

Die Untersuchungen von Blomquist, Johnson und Sykes[23], welche Styrol, Methylmethacrylat und Acrylnitril mit vier verschiedenen Nitrosoacylarylaminen als Katalysatoren polymerisierten, ergaben, dass nur halogenhaltige Arylreste in Polymeren gefunden werden, nicht aber halogenhaltige Acylreste. Folgende Diazoester-Katalysatoren wurden von den Autoren verwendet: N-Nitroso-p-Bromacetanilid, N,N'-Dinitroso-4,4'-Dibromsuccindianilid, N-Nitroso-α-Bromisovaleranilid und N-Nitroso-N-Phenyl-m-Brombenzamid. m-Brombenzoesäure konnte aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Bei α-Bromisovaleriansäure wurde dieser Versuch nicht unternommen.

Als Ergänzung zu diesen Versuchen konnten Hey und Misra[24] beweisen, dass bei der Polymerisation von Styrol, Methylmethacrylat und Acrylnitril mit Nitroso-Acylarylaminen als Katalysatoren auch Fragmente der Acyloxygruppe in den Polymeren nachgewiesen werden konnten. Im Mittel wurden für jedes Polymermolekül mehr als ein Initiatorfragment gefunden (2 - 3).

Bei den Untersuchungen der Initiatorwirkung von Diazoestern erhielten Blom-

quist und Mitarbeiter bei der Polymerisation von Methylmethacrylat bei einer Temperatur von 26° während 16 Stunden eine Ausbeute von 35 Gew.%, bei 65° während 7½ Stunden eine solche von 18,5%.

## Diazoester als Katalysatoren bei der Polymerisation von Methylmethacrylat und Vinylchlorid

In Fortsetzung der Versuche von Blomquist wurden verschiedene Diazoester bzw. Nitrosoacylarylamine als Polymerisationskatalysatoren verwendet. Methylmethacrylat wurde bei 50° mit 0,5% Katalysator und Vinylchlorid bei 30° mit 0,1% und bei 50° und 70° mit 0,5% Katalysator polymerisiert.

Tabelle 3

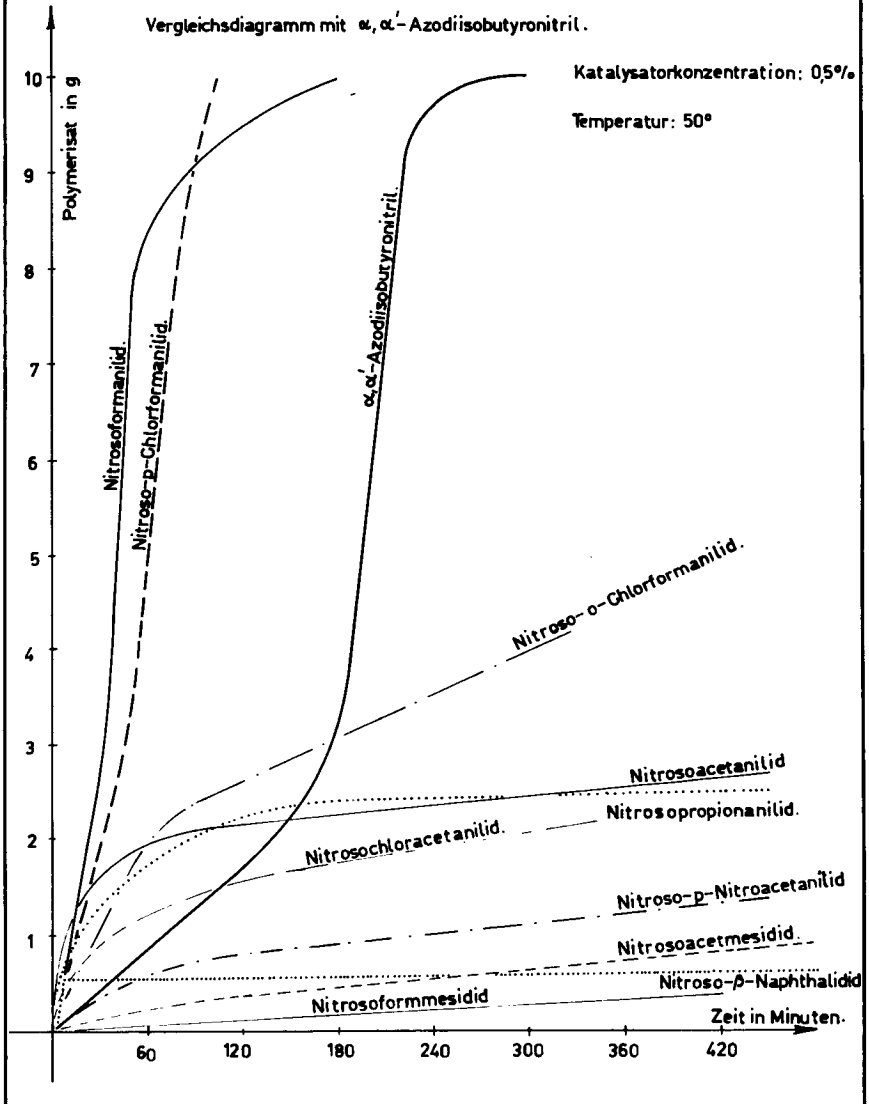
Resultate der Polymerisationsversuche

| Nitrosoacylarylamin: | MMA-Polymerisat in g nach 4 Std. bei 50° | VC-Polymerisat in g nach 120 Std. bei 30° | 50° | 70° |
|---|---|---|---|---|
| Nitrosoformanilid | 10,00 | - | - | - |
| Nitroso-o-Chlorformanilid | 3,50 | | - | |
| Nitroso-p-Chlorformanilid | 10,0 | - | - | - |
| Nitrosoformmesidid | 0,21 | | - | |
| Nitrosoacetanilid | 2,35 | - | - | |
| Nitrosoacetmesidid | 0,55 | - | - | |
| Nitroso-p-Nitroacetanilid | 1,02 | - | | |
| Nitroso- β-Acetnaphthalidid | 0,57 | - | | |
| Nitrosochloracetanilid | 1,95 | - | | |
| Nitrosopropionanilid | 2,45 | - | | |
| Nitroso-o-Benztoluidid | 0,13 | - | | |
| Nitroso-p-Benztoluidid | 0,05 | - | | |

Es besteht also ebenfalls die Möglichkeit, die Polymerisation von Methylmethacrylat mit Diazoestern zu katalysieren. Bei der Polymerisation von Vinylchlorid konnte keine Initiation durch Diazoester festgestellt werden. Es wurde beobachtet, dass der Katalysator besonders bei den höheren Temperaturen von 50° und 70° unter Braunfärbung des monomeren Vinylchlorids zerfiel.

Auch die Polymerisation von Styrol kann von Diazoestern initiiert werden. Nitrosoformanilid, das bei der Polymerisation von Methylmethacrylat sehr gute Resultate gezeigt hatte, war beim Polymerisationsversuch mit Styrol wesentlich schlechter als α,α'-Azodiisobutyronitril.

## Polymerisat-Zeit-Diagramm von Methylmethacrylat mit verschiedenen Nitrosoacylarylamin-Katalysatoren.



## Der radikalische Charakter der Zersetzungsreaktion von Diazoverbindungen

Die bisherigen Ausführungen über die Reaktionen von Diazoverbindungen in organischen Lösungsmitteln, besonders aber der Diazoniumchloride, der Diazotate und Diazoester, weisen deutlich auf einen radikalischen Mechanismus hin. Bei Verbindungen wie den Diazohydroxyden, Diazocyaniden und Diazoestern ist dies auch nicht weiter erstaunlich, da ihre nur schwach polare Struktur eher für eine Zersetzung in radikalische Bruchstücke geeignet scheint. Dafür spricht die Polymerisationsinitiierung, ein Substitutionstypus, der von den bekannten elektrophilen und nucleophilen Typen abweicht und andere Reaktionen, bei denen ein ionischer Vorgang eher unwahrscheinlich ist. Dazu führt Waters[25] zwei weitere Beispiele auf.

Substanzen, die in zwei neutrale Radikale zu dissoziieren vermögen, können Oxydationsreagenzien darstellen. Er belegt das Oxydationsvermögen von Diazoverbindungen mit verschiedenen Reaktionen, so zum Beispiel mit der Oxydation von Leukomethylenblau, Chinolin, Natriumarsenit, Ammonsulfid, Kaliumferrocyanid u.a.m. unter Bedingungen, bei denen Stickstoff entwickelt wird.

Ebenso interessant sind die Darstellungen von metallorganischen Verbindungen mit Hilfe von Diazoniumchloriden. Durch Zersetzung von Diazoniumchloriden in Aceton, dem metallisches Antimon oder Quecksilber zugegeben wurde, entstehen beispielsweise Triarylstibindichlorid, Triarylstibin und Diarylstibinchlorid. Selbstverständlich besitzen alle diese Metalle eine katalytische Wirkung, entweder bei der intermolekularen Umlagerung oder bei der Zersetzung der kovalenten Diazoverbindung.

## Der Einfluss der Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoverbindung auf die Polymerisationsinitiierung

Die Radikalkonzentration spielt bei der Polymerisation eine wesentliche Rolle, ist sie zu klein, ist der Beschleunigungseffekt gering, ist sie zu gross, wird auch die Wahrscheinlichkeit eines Kettenabbruchs durch den Katalysator grösser. Allerdings sind Reaktionsfähigkeit und Stabilität der Radikale verantwortlich dafür, ob Keimbildung oder Kettenabbruch überwiegt (Küchler[26]). Die Radikalkonzentration hängt zur Hauptsache von der Konzentration des Katalysators und seiner Zersetzungsgeschwindigkeit ab. Die erforderliche Konzentration der Radikale kann nach Schildknecht[27] durch folgene Formel berechnet werden:

$$k = c \cdot v^{(-D/RT)}$$

Es bedeuten: k = erforderliche Radikalkonzentration/Zeiteinheit
c = Konzentration des zerfallenden Radikallieferanten
v = Anteil der Vibration des Atoms (ca. $10^{-13}$)
D = Bindungsenergie
T = absolute Temperatur
R = Gaskonstante

Da v und D nicht einfach zu bestimmende Grössen sind, wurde darauf verzichtet, eine Relation der verschiedenen Konstanten der hergestellten Diazokatalysatoren zu erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht ob eine Vergleichsmöglichkeit zwischen den Zersetzungsgeschwindigkeiten der Diazoverbindungen und den Keimbildungsgeschwindigkeiten bestehe. Zur Verfügung standen die in der Literatur angegebenen Geschwindigkeitskonstanten, die von den verschiedensten Autoren bei beliebigen Temperaturen gemessen worden waren. Ausserdem waren die Aktivierungsenergien der meisten Verbindungen bekannt. Auf Grund dieser beiden Daten konnten mit Hilfe der Arrhenius'schen Gleichung die Zersetzungsgeschwindigkeitskonstanten einer einheitlichen Temperatur errechnet werden.

$$k_{T_1} = k_{T_o} \cdot e^{-E/RT_1} \quad \text{oder} \quad \ln k_{T_1} = \ln k_{T_o} - E/RT_1$$

dabei bedeuten: $k_{T_1}$ = Geschwindigkeitskonstante bei einer Temperatur $T_1$
T = Temperatur in $^oK$
E = Aktivierungsenergie
R = Gaskonstante

Von den Diazoniumchloriden waren in der Literatur[4, 28, 29, 30, 31, 32] nur Zersetzungskonstanten in wässrigen Lösungen angegeben, mit Ausnahme von Pray[5] und Waring und Abrams[33], welche Konstanten in Alkoholen und organischen Säuren gemessen haben. Aus den beiden letzten Veröffentlichungen kann man entnehmen, dass die Zersetzungskonstanten, die in organischen Säuren wie Essigsäure, Propion- und Buttersäure gemessen wurden, praktisch die gleichen sind wie diejenigen einer wässrigen Lösung. Die Zersetzungskonstanten, die in Alkoholen gemessen wurden, sind ungefähr doppelt so gross wie diejenigen in Wasser. Es ist also anzunehmen, dass eine grobe Vergleichsmöglichkeit der Konstanten in Wasser und inerten Lösungsmitteln bestehen dürfte. Auf Grund der Zersetzungskonstanten in wässriger Lösung wurde eine Stabilitätsreihe der Diazoniumchloride erstellt, die in gewissen Grenzen auch die Stabilität in nichtwässrigen Lösungsmitteln wiedergeben sollte. Die Polymerisationsversuche zeigten jedoch keinen Zusammenhang mit der Stabilität der Diazoniumsalze. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass bei der Polymerisation der Löslichkeit des Katalysators grössere Bedeutung zukommt.

Auch die Diazoester, deren Zersetzungskonstanten keine starke Lösungsmittelabhängigkeit zeigen, lieferten keine einfachen Zusammenhänge zwischen Zersetzungs- und Polymerisationsgeschwindigkeit. Nach Küchler bilden gewisse aliphatische Azoverbindungen Radikale, die in nahezu 100%iger Ausbeute Polymerisationskeime bilden. Dies scheint bei den Diazoestern mit wenigen Ausnahmen nicht der Fall zu sein. Die meisten Nitrosoacylarylamine zerfallen viel rascher als die sonst gebräuchlichen Polymerisationskatalysatoren, was sich auch in ihrer leichten Zersetzlichkeit und damit schlechten Haltbarkeit ausdrückt.

Es gibt zwei Möglichkeiten, die Zerfallsgeschwindigkeit der Nitrosoacylarylarylamine zu verringern. Die erste besteht in einer Aenderung des Säurerestes. Die zweite in der Wahl der Substituenten am aromatischen Kern. Nitrosoformanilide zerfallen am langsamsten. Negative Substituenten am aromatischen Kern vermindern die Zersetzung ebenfalls. Orthoständige Substituenten behindern den Ablauf der Acylwanderung und setzen damit die Zersetzungsgeschwindigkeit herab. Die Polymerisationsversuche mit solchen sterisch gehinderten Katalysatoren zeigten eine besonders schlechte Initiatorwirksamkeit.

## Der Einfluss der Löslichkeit der Diazoverbindungen auf die Polymerisation

Die Radikalkatalysatoren müssen, um eine gute Initiatorwirkung zu zeigen, im Monomeren löslich sein. Bei unlöslichen Katalysatoren bildet sich ziemlich rasch eine Schicht von Polymerem um den Katalysator, kapselt ihn gegen das Monomere ab und macht ihn somit unwirksam. In sehr stark gerührtem Monomeren bliebe noch die Möglichkeit, dass das gebildete Polymere fortwährend weggelöst würde. Diese Massnahme wird aber mit zunehmendem Viskositätsgrad immer mehr eingeschränkt.

Bei den als Katalysatoren eingesetzten Diazoverbindungen muss man zwei Gruppen unterscheiden: Die heteropolaren Diazoverbindungen, wie Diazoniumchloride und Kaliumdiazotate und die kovalenten Diazoniumverbindungen, wie Diazoniumcyanide und Diazoester. Während diese beiden in den Monomeren spielend löslich sind, zeigen die Chloride keine merkliche Löslichkeit. Die Kaliumdiazotate lösen sich in den Monomeren, wenn auch nur zu einem sehr geringen Teil. Die gute Löslichkeit der Nitrosoacylarylamine gewährte auch eine bessere Reproduzierbarkeit. Im Gegensatz dazu bildete sich bei den Polymerisationsversuchen mit Diazoniumchloriden und Diazotaten nach kurzer Zeit ein Pfropfen um den Katalysator. Auch ein zeitweiliges Aufschütteln des Initiators brachte keine grosse Verbesserung der Reproduzierbarkeit, dagegen eine geringe Vergrösserung des Polymergehaltes.

## Diskussion der Resultate

Der grössere Umsatz an Polymerem bei den mit Kaliumdiazotaten katalysierten Reaktionen, wie bei den Reaktionen mit Diazoniumchloriden, ist allein der grösseren Löslichkeit zuzuschreiben. Bei den Diazoestern andrerseits, die in den Monomeren vollständig löslich sind, ist die Verschiedenheit der Umsätze auf die unterschiedlichen Stabilitäten zurückzuführen. Ein Vergleich zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoester und der Geschwindigkeit, mit der das Polymere erzeugt wird, konnte nicht gezogen werden.

Der Grund warum Nitrosoformanilid nur Methylmethacrylat gut, Styrol nur ungenügend und Vinylchlorid überhaupt nicht katalysiert, ist vermutlich in der um ca. 10 Cal. kleineren Aktivierungsenergie der Nitrosoacylverbindung gegenüber den üblichen Katalysatoren zu suchen.

Nach Noller[34)] können Diazocyanide durch Licht von der trans-Form in die cis-Form isomerisieren. Es kann daher angenommen werden, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen cis- und trans Form vorhanden ist. Bei den ausgeführten Versuchen konnte keine thermische Zersetzung der Diazocyanide festgestellt werden. Ob eine Spaltung der Diazocyanide in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen eintritt, kann nicht eindeutig entschieden werden, da Kupfer und seine Salze Inhibitoren sind.

# PRAKTISCHER TEIL

## Ausführung der Polymerisationsversuche

### Versuche mit Methylmethacrylat

Die Polymerisation von Methylmethacrylat erfolgte in Reagensgläsern, die mit doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden konnten. In den Bohrungen befanden sich 5 cm lange Glasröhrchen, die an der Unterseite des Stopfens 1 - 2 mm hervorstanden und an der Oberseite mit ca. 5 cm langen Gummischläuchen verbunden waren und mit kleinen Glaszäpfchen verschlossen werden konnten. Die Reagensgläser wurden mit 50 mg (0,5% Genauigkeit ± 1mg) Katalysator und 10 g Monomerem gefüllt. Nach dem Verschliessen mit dem Gummistopfen spülte man 2 bis 3 Minuten mit reinem Stickstoff. Die verschlossenen Reagensgläser brachte man in eine Thermostatierwanne, die auf 50$^{o}$ gehalten wurde.

Zur Messung des polymeren Anteils wurde der Inhalt des Reagenslases in die zehnfache Menge (ca. 100 ml) Methanol unter kraftigem Rühren, langsam eingegossen und auf diese Weise das Polymere ausgefällt. Stark viskose oder feste Polymere wurden zuerst gelöst und erst dann in der entsprechend grösseren Menge Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wurde filtriert, dann bei 100$^{o}$ während 20 Minuten am Wasserstrahlvakuum und nachher noch 20 Minuten im Trockenschrank bei 120$^{o}$ getrocknet und anschliessend gewogen.

### Versuche mit Vinylchlorid

Die Polymerisationsversuche mit Vinylchlorid wurden angänglich im Autoklaven, der mit Glaseinsätzen ausgerüstet war, durchgeführt. Es zeigte sich aber, dass diese Versuche nie ganz reproduzierbar waren, sehr wahrscheinlich weil der aus porösem Metall bestehende Temperaturfühler nie ganz sauber gereinigt werden konnte. Aus diesem Grunde wurden die weiteren Versuche in Glasampullen durchgeführt. In einem druckfesten Glasrohr, dessen Hals bereits teilweise ausgezogen worden war, wog man den Katalysator ein. Unter fortwährendem Durchleiten von Vinylchlorid wurde die Ampulle in ein Gefäss mit Trockeneis-Aceton eingetaucht, um das Vinylchlorid-Gas zu kondensieren. Durch vorherige Eichung mit einer Flüssigkeit von ähnlicher Dichte und

Anbringen einer Eichmarke wurde ein einigermassen genaues Einfüllen des Monomeren gewährleistet. Nach dem Spülen mit Stickstoff und Abschmelzen wurde die Ampulle in ein thermostatiertes Bad eingehängt. Zum Stoppen der Polymerisation wurde in einem Gefäss mit Trockeneis-Aceton abgekühlt, der Hals der Ampulle abgebrochen und das Vinylchlorid-Gas bei Zimmertemperatur verflüchtigen gelassen. Der polymere Anteil konnte so einfach gravimetrisch bestimmt werden.

## Die Vergleichspolymerisationen mit α,α'-Azodiisobutyronitril und Benzoylperoxyd als Katalysatoren

Um Vergleichswerte beim Prüfen der Testkatalysatoren zu erhalten, wurden in erster Linie die Polymerisationsmenge-Zeitdiagramme der Polymerisationen von Methylmethacrylat bei 50° und von Vinylchlorid bei 30° und 50° mit α,α'-Azodiisobutyronitril als Katalysator aufgenommen. Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat wurden zusätzlich Vergleichswerte mit Benzoylperoxyd als Katalysator gemessen.

Tabelle 4

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% α,α'-Azodiisobutyronitril bei 50°

| Zeit in Minuten: | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 195 | 200 | 210 | 220 | 225 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymeres in g: | 0 | 0,90 | 1,31 | 1,70 | 2,12 | 3,19 | 4,38 | 5,61 | 6,92 | 8,61 | 9,54 |
| Reproduktion: | 0,45 | 0,87<br>0,87 | | 1,66<br>1,85 | 2,13 | 3,45 | 4,63<br>4,86 | | | | |

| Zeit in Minuten: | 240 | 255 | 285 | 330 |
|---|---|---|---|---|
| Polymeres in g: | 9,67 | 9,84 | 10,0 | 10,0 |

Tabelle 5

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% Benzoylperoxyd bei 50°

| Zeit in Minuten: | 60 | 120 | 180 | 240 | 300 | 330 | 360 | 390 | 420 | 480 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,24 | 0,61 | 1,08 | 1,47 | 2,08 | 2,40 | 4,13 | 7,58 | 9,82 | 9,94 |
| Reproduktion: | 0,29 | 0,70 | 1,24 | 1,55 | 2,50 | 2,89 | 4,76 | | | |

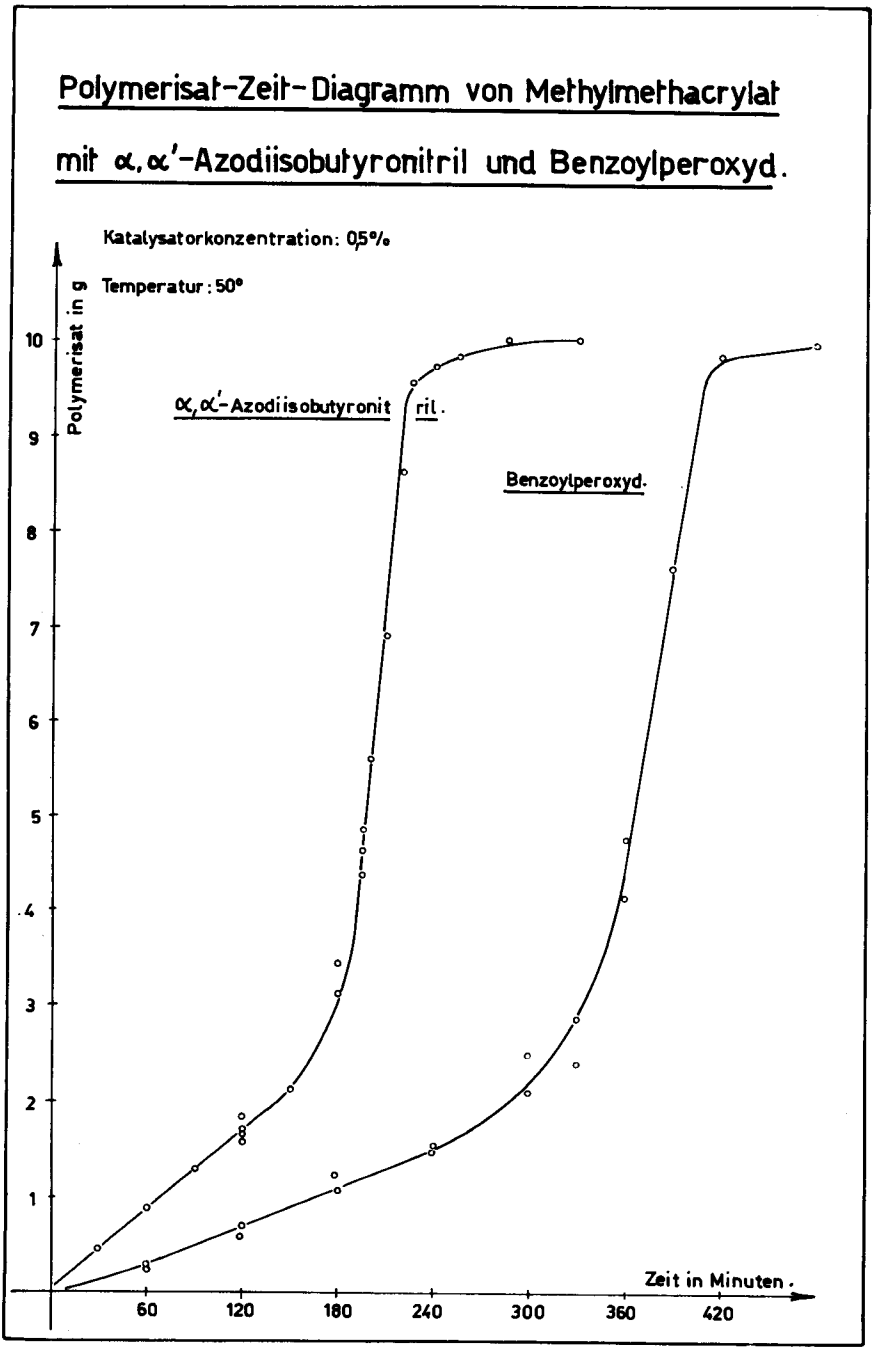

Polymerisat-Zeit-Diagramm von Methylmethacrylat
mit α,α'-Azodiisobutyronitril und Benzoylperoxyd.
Katalysatorkonzentration: 0,5%
Temperatur: 50°
Polymerisat in g
α,α'-Azodiisobutyronitril.
Benzoylperoxyd.
Zeit in Minuten.
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
60
120
180
240
300
360
420

Tabelle 6

Polymerisation von Vinylchlorid mit 0,05% α,α'-Azodiisobutyronitril bei 30°

| Zeit in Stunden: | 24 | 36 | 43 | 60 | 70 | 72 | 75 | 90 | 104 | 105 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,14 | 0,35 | 0,64 | 1,35 | 1,75 | 2,00 | 1,85 | 3,05 | 3,85 | 4,10 |

Tabelle 7

Polymerisation von Vinylchlorid mit 0,1% α,α'-Azodiisobutyronitril bei 30°

| Zeit in Stunden: | 10 | 14 | 29 | 35 | 40 | 45 | 70 | 95 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in gr: | 0,00 | 0,10 | 0,90 | 1,30 | 1,60 | 1,43 | 3,85 | 5,44 |

Tabelle 8

Polymerisation von Vinylchlorid mit 0,5% α,α'-Azodiisobutyronitril bei 30°

| Zeit in Stunden: | 14 | 20 | 26 | 29 | 34 | 45 | 54 | 71 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,36 | 0,97 | 2,42 | 3,29 | 4,92 | 7,19 | 8,34 | 9,71 |

Tabelle 9

Polymerisation von Vinylchlorid mit 0,1% α,α'-Azodiisobutyronitril bei 50°

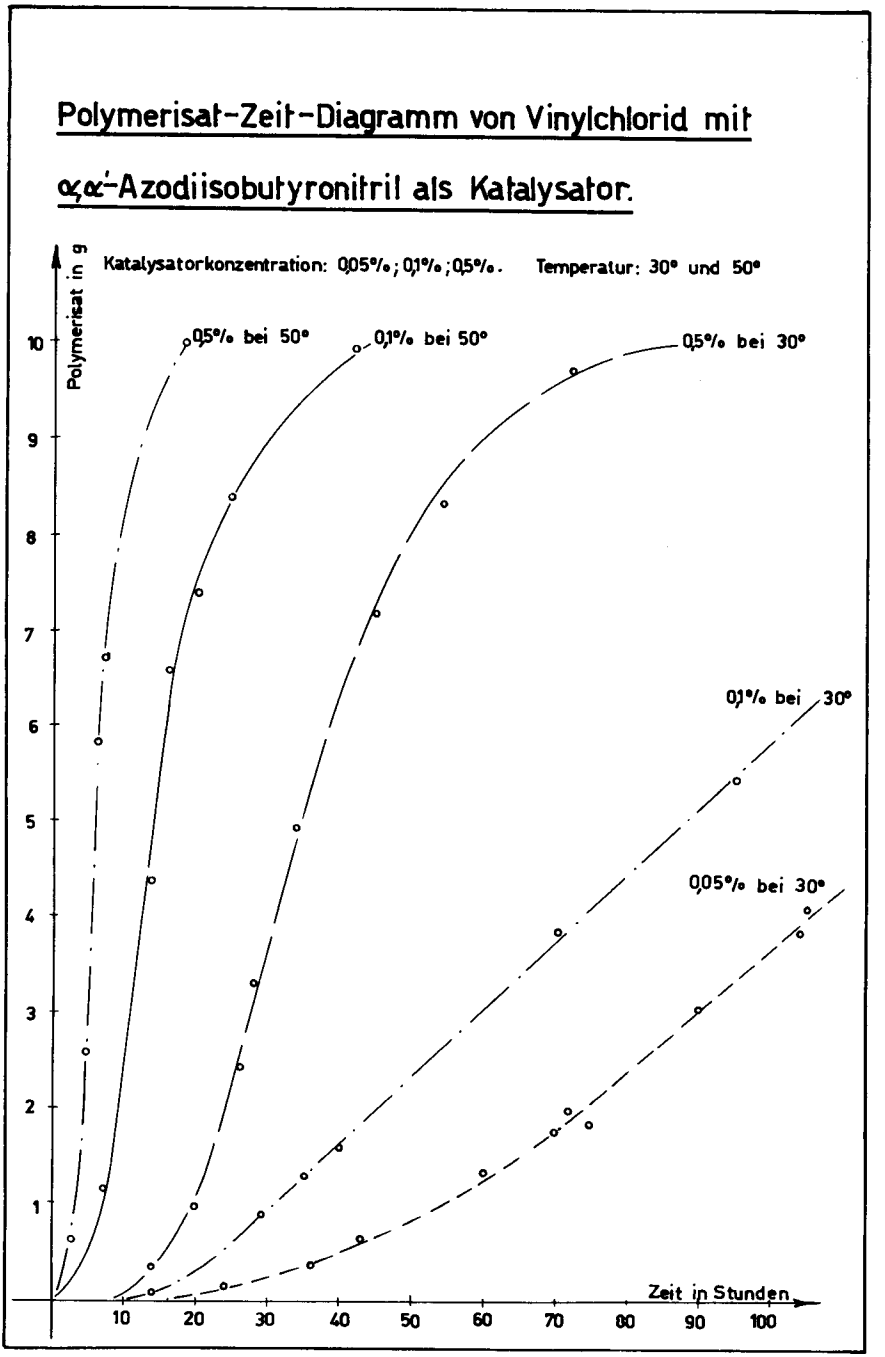
| Zeit in Stunden: | 3½ | 7 | 13½ | 16 | 17½ | 20 | 24½ | 41½ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,31 | 1,15 | 4,38 | 6,42 | 6,57 | 7,40 | 8,40 | 9,92 |

Tabelle 10

Polymerisation von Vinylchlorid mit 0,5% α,α'-Azodiisobutyronitril bei 50°

| Zeit in Stunden: | 2½ | 4½ | 6 | 7 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,62 | 2,58 | 5,80 | 7,73 | 10,0 |

Ausser diesen vollständigen Vergleichsreihen wurde zu jeder Versuchsserie mit einem bestimmten Katalysator ein bis zwei Testversuche mit α,α'-Azodiisobutyronitril parallel durchgeführt, um ständig Gewähr für die Reinheit des Monomeren zu haben. Es zeigte sich, dass bei den Methylmethacrylat-Polymerisationen die Testversuche nur eine geringe Streuung aufwiesen, im Gegensatz zu den Vinylchloridversuchen, wo sie besonders bei 30° und niedrigen Konzentrationen des Katalysators in einzelnen Fällen bis zu 30% betrug.


Polymerisat-Zeit-Diagramm von Vinylchlorid mit
α,α'-Azodiisobutyronitril als Katalysator.
Katalysatorkonzentration: 0,05%; 0,1%; 0,5%. Temperatur: 30° und 50°
Polymerisat in g
0,5% bei 50°
0,1% bei 50°
0,5% bei 30°
0,1% bei 30°
0,05% bei 30°
Zeit in Stunden
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

Zu den meisten Versuchsreihen führte man parallel sogenannte Blindversuche durch, das heisst, man setzte Versuche ohne Katalysatoren an. Bei den Methylmethacrylat-Polymerisationen fielen sie immer negativ aus. Es konnte bei einer Temperatur von 50° nach 24 Stunden nie Polymeres festgestellt werden. Bei den Vinylchloridversuchen begann meistens nach 2 bis 3 Tagen Polymeres auszufallen.

Tabelle 11

Blindversuche mit Vinylchlorid bei 30° und 120 Stunden

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,20 | 0,25 | 0,20 | 0,28 | 0,20 | 0,20 | 0,28 | 0,16 |

Im Mittel betrug die polymere Menge nach 120 Stunden bei 30° ohne Katalysator 0,22 g.

Tabelle 12

Blindversuche mit Vinylchlorid bei 50° und 120 Stunden

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,85 | 0,82 | 0,74 | 0,47 | 0,69 | 0,78 |

Im Mittel betrug die polymere Menge nach 120 Stunden bei 50° ohne Katalysator 0,73 g.

## Polymerisationsversuche mit Diazoniumsalzen als Katalysatoren

### Darstellung der Diazoniumsalze

Zur Darstellung von Benzoldiazoniumchlorid, -nitrat und -sulfat wurden die Methoden von Knoevenagel[35] und parallel dazu aus Reproduktionsgründen die etwas modernere von Smith und Waring[36] verwendet.

Nach dem Verfahren von Knoevenagel stellt man das Anilinhydrochlorid, -sulfat oder -nitrat durch Zugeben der möglichst wasserfreien Säure zur alkoholischen Lösung von Anilin dar. Beim Hydrochlorid verwendete man Salzsäuregas. Die auf ca. 0° abgekühlte, alkoholische Lösung des Anilin-Salzes diazotierte man durch Zutropfen von Amylnitrit, das nach der Vorschrift von Gattermann[37] hergestellt wurde.

Eine etwas bessere Methode, die sehr reine Produkte lieferte, ist diejenige von Smith und Waring. Nach ihrer Vorschrift suspendierte man das Anilinhydrochlorid in einer Mischung von Eisessig und Dioxan. Die in einem Eis-Kochsalzbad gekühlte

Suspension diazotierte man durch Zutropfen von Aethylnitrit, das nach der Vorschrift von Semon und Damerell[38] dargestellt wurde. Mit dem Verschwinden des Hydrochlorids war vollständige Diazotierung eingetreten. Das Diazoniumchlorid wurde mit Dioxan ausgefällt.

Diese letztere Methode eignete sich besser für die Darstellung von Diazoniumchloriden, während sich diejenige von Knoevenagel eher für die Diazoniumsulfate eignete.

Wegen der besseren Haltbarkeit, der geringeren Explosionsgefahr und der einfacheren Darstellungsweise verwendete man für die Polymerisationsversuche die Diazoniumchloride, obschon das Benzoldiazoniumnitrat seine Initiierungsfähigkeit bewiesen hatte. Die Diazoniumchloride wurden in der Folge nach der Methode von Crossley und Mitarbeitern[31] präpariert.

0,025 Mol des Aminhydrochlorids suspendierte man in einem 100 ml fassenden Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer und Tropftrichter in 12,5 ml Eisessig und 2,5 ml Essigsäureanhydrid. In einem Eiswasserbad kühlte man auf $10^{o}$ ab. Dann gab man in einer Portion 5 ml n-Octylnitrit zu, das man nach der Vorschrift von Bouveault und Wahl[39] hergestellt hatte, und kühlte gleichzeitig auf $5^{o}$ ab. Mit dem Verschwinden der suspendierten Hydrochloridpartikel war der Endpunkt der Diazotierung erreicht, was durch Kontrolle mit einer 5%igen Natriumcarbonatlösung überprüft werden konnte. Durch Zufügen von 70 ml absoluten Aether fiel das Produkt als Oel aus. Nachdem man den Aetherextrakt mit der Pipette abgezogen hatte, gab man unter kräftigem Rühren des Oeles 100 ml wasserfreies Aceton rasch zu. Dabei fiel meistens ein Teil des Diazoniumsalzes kristallin aus. Um ein vollständiges Auskristallisieren zu erreichen, liess man im Kälteraum bei $-10^{o}$ stehen. In einigen wenigen Fällen musste das Salz aus der acetonischen Lösung durch Zugabe von Aether ausgefällt werden. Das so erhaltene Produkt wurde durch zweimaliges Suspendieren in Aceton und dann in Aether gereinigt.

Die festen Diazoniumsalze wurden in braunen Pulverflaschen unter Aether im Kühlraum bei $-40^{o}$ aufbewahrt. Bei Gebrauch trocknete man eine kleine Menge des ätherfeuchten Diazoniumsalzes durch Absaugen des Aethers im Vakuumexsikkator. Wegen der Unstabilität (Explosionsgefahr) wurde auf ein Verreiben im Achatmörser verzichtet. Die festen Diazoniumsalze waren stark hygroskopisch und teilweise rasch zersetzlich.

## Polymerisationsversuche mit Methylmethacrylat

Bei den Polymerisationen von Methylmethacrylat wurde das trockene, feste Diazoniumsalz in der Konzentration von 0,5% angewendet.

Folgende Diazoniumsalze zeigten keine Polymerisationsinitiierung von Methylmethacrylat bei 50°:

Benzoldiazoniumsulfat und -chlorid. Die Diazoniumchloride von
p-Toluidin
p-Xylidin, m-Xylidin
Mesitylen
p-Aminobenzoesäure
p-Aminophenol
2-Amino-4-Nitrotoluol
2-Amino-5-Nitrotoluol
5-Chlor-2-Methylanilin

Tabelle 13

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% Benzoldiazoniumnitrat bei 50°

| Zeit in Minuten: | 60 | 120 | 180 | 210 | 240 | 270 | 300 | 330 | 360 | 390 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,03 | 0,15<br>0,20 | 0,56 | 0,62<br>0,61 | 0,79 | 0,84 | 0,93 | 1,07 | 1,12 | 1,29 |

Polymerisat-Zeit-Diagramm von MMA mit 0,5% Benzoldiazoniumnitrat bei 50°

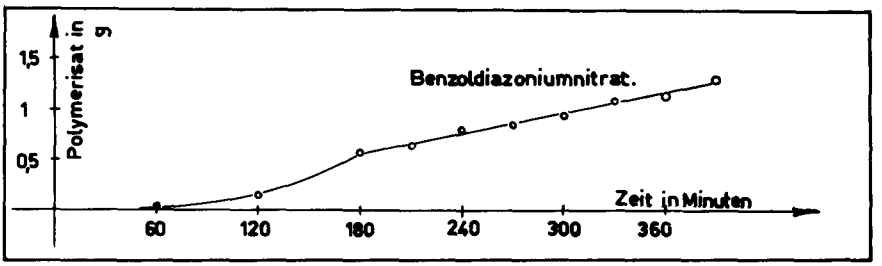



Tabelle 14

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% p-Anisoldiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 3 | 5 | 22 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | - | - | 0,02 | 0,04 | 0,28 |

Tabelle 15

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% p-Phenetoldiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1/2 | 1 | 2 | 4 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | - | - | 0,11 | 0,24 | 0,28 | | 0,28 |
| Reproduktion: | 0,06 | 0,11 | 0,23 | 0,39 | | 0,51 | |

Beim Reproduktionsversuch schüttelte man den sedimentierten Katalysator von Zeit zu Zeit auf.

Tabelle 16

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% o-Phenetoldiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 3 1/2 | 6 1/2 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,02 | 0,04 | 0,05 | 0,07 | 1,11 |

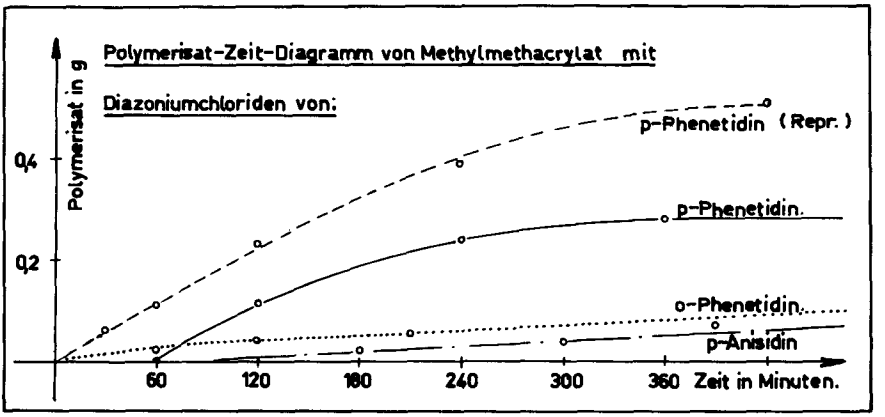



Tabelle 17

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% o-Chlorbenzoldiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 4 | 24 |
|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,03 | 0,06 | 0,07 | 0,19 |

Tabelle 18

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 4 | 6 | 22 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,03 | 0,06 | 0,10 | 0,38 | 0,37 |

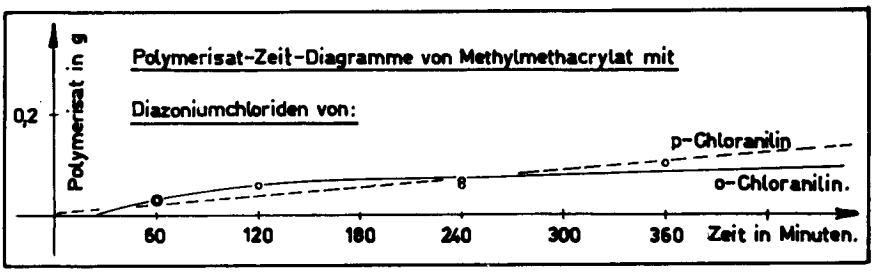



Tabelle 19

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% m-Nitrobenzoldiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 4 | 7 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | - | - | - | - | 0,06 |

Tabelle 20

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 4 | 7 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,01 | 0,02 | 0,06 | 0,09 | 0,41 |

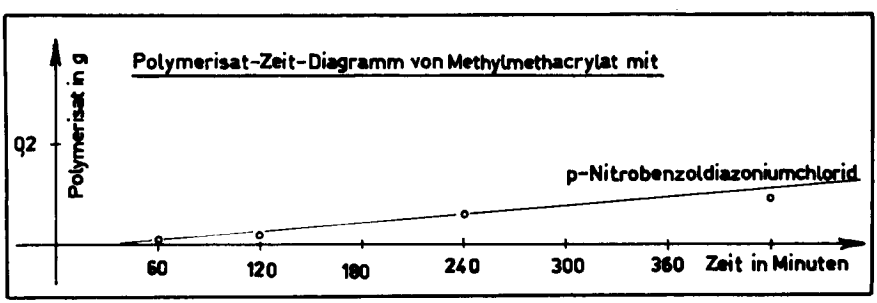


Tabelle 21

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% α-Naphthalindiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | - | - | - | 0,08 | 0,11 |

Tabelle 22

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% β-Naphthalindiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1/2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | - | 0,01 | 0,03 | 0,07 | 0,10 | | 0,16 | |
| Reproduktion: | - | 0,04 | 0,08 | | | 0,12 | | 0,20 |

Beim Reproduktionsversuch wurde der Katalysator von Zeit zu Zeit aufgeschüttelt.

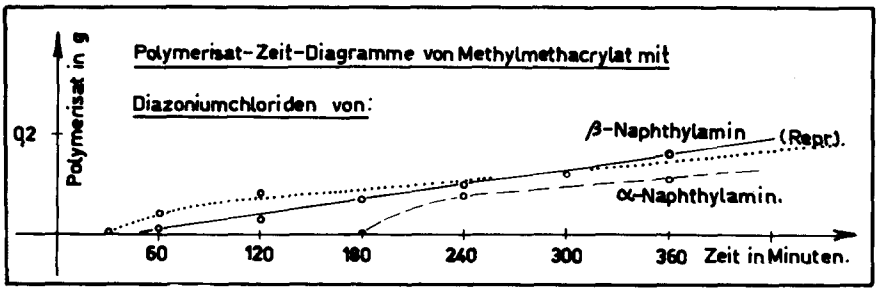



Tabelle 23

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% p-Diphenyldiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,28 |

p-Aminodiphenyl wurde nach der Vorschrift von Freund[40] dargestellt.

Tabelle 24

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% p-Chlor-Diphenyldiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 3 1/2 | 5 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,05 | 0,08 | 0,10 | 0,11 | 0,15 |

4'-Chlor-4-Aminodiphenyl wurde nach der Methode von Gelmo[41] dargestellt.

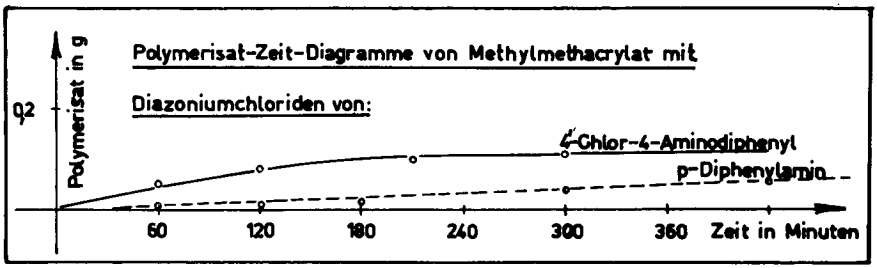



Tabelle 25

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% p-Azobenzoldiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 3 | 5 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,07 | 0,15 | 0,29 | 0,39 | 2,19 |

Tabelle 26

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% 4'-Chlor-4-Azobenzoldiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1/2 | 1 | 2 1/2 | 4 1/2 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,03 | 0,08 | 0,15 | 0,24 | 1,69 |

4'-Chlor-4-Aminoazobenzol wurde nach Hantzsch und Perkin[42] dargestellt.

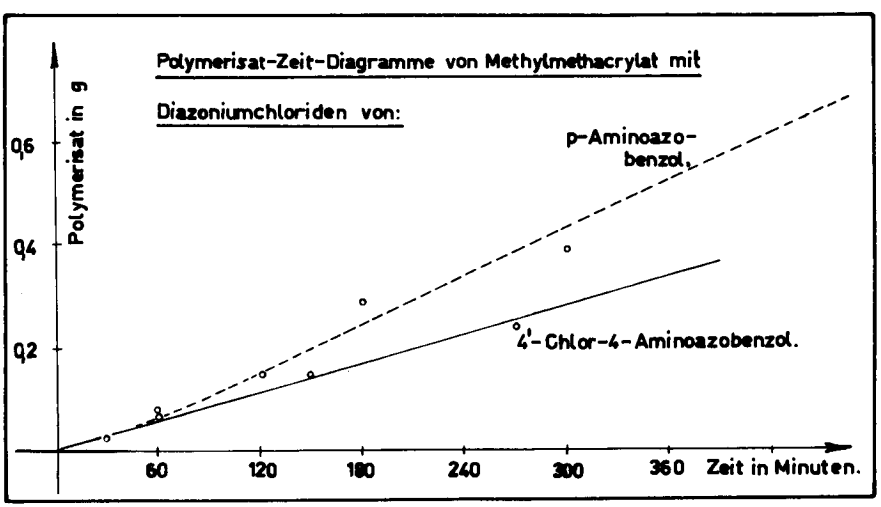
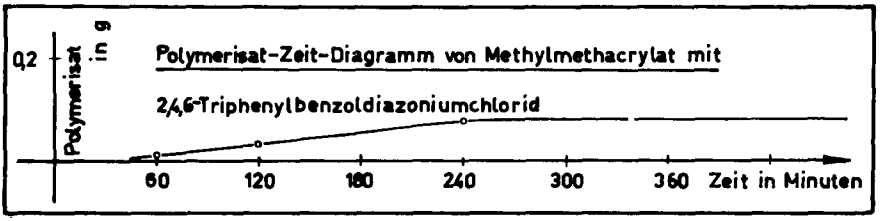


Tabelle 27

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% Triphenylbenzoldiazoniumchlorid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 4 | 24 |
|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,01 | 0,03 | 0,08 | 0,08 |

2,4,6-Triphenylanilin wurde nach Dimroth, Bräuninger und Neubauer[43] hergestellt.




Polymerisationsversuche mit Vinylchlorid

Folgende Diazoniumsalze zeigten überhaupt keine Polymerisationsinitiierung von Vinylchlorid bei 30°:

Benzoldiazoniumchlorid, -sulfat und -nitrat. Die Diazoniumchloride von
p-Toluidin
m-Xylidin, p-Xylidin
Mesitylen
p-Anisidin
o-Phenetidin, p-Phenetidin
p-Chloranilin
p-Aminophenol
α- und β-Naphthylamin
5-Chlor-2-Methylanilin
4'-Chlor-4-Aminoazobenzol

Bei weiteren Polymerisationsversuchen, die mit Vinylchlorid bei einer Temperatur von 50° ausgeführt wurden, zeigten folgende Diazoniumchloride keine Polymerisationserfolge:

p-Aminophenol
p-Nitroanilin
2-Amino-5-Nitrotoluol
p-Aminoazobenzol

Die Vinylchloridpolymerisationen bei 30° und bei 50° wurden mit einer Katalysatormenge von 0,1% ausgeführt.

Tabelle 28

Resultate der Vinylchloridpolymerisationen

| Diazoniumchlorid von: | Polymerisat in g bei 30° nach 96 Stunden | 120 Stunden | Polymerisat in g bei 50° nach 120 Stunden |
|---|---|---|---|
| o-Chloranilin | 0,10 | | |
| p-Aminobenzoesäure | | 0,05 | 0,28 |
| p-Nitroanilin | | 0,01 | |
| m-Nitroanilin | | 0,03 | 0,43 |
| 2-Amino-4-Nitrotoluol | | 0,05 | 0,57 |
| 2-Amino-5-Nitrotoluol | | 0,02 | |
| 5-Chlor-2-Methylanilin | | | 0,25 |
| p-Diphenylamin | 0,06 | | |
| 4'-Chlor-4-Diphenylamin | | | 1,62 |
| p-Aminoazobenzol | 0,04 | 0,05 | |
| 4'-Chlor-4-Aminoazobenzol | 0,03 | 0,04 | 0,22 |

Bringt man bei diesen Polymerisatmengen noch 0,22 g für die Versuche bei 30° und 0,73 g für die Versuche bei 50° für den Blindwert in Abzug, so ergibt nur der Polymerisationsversuch mit 4'-Chlor-4-Diphenyldiazoniumchlorid eine effektive Menge an polymerisiertem Material.

## Polymerisationsversuche mit Kaliumdiazotaten als Katalysatoren

### Darstellung der Kaliumdiazotate

0,05 - 0,1 Mol der Base wurden auf übliche Art und Weise nach den Vorschriften von Fierz-David[44)] diazotiert und besonders darauf geachtet, eine möglichst konzentrierte Diazoniumlösung zu erhalten. Die filtrierte Diazoniumlösung trug man in eine auf -10° abgekühlte und gerührte Lösung von 300 g Kaliumhydroxyd in 200 ml Wasser ein.

Die eine Hälfte dieses so entstandenen syn-Derivates nutschte man ab und trocknete im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd im Kälteraum. Die andere Hälfte erhitzte man in einer Porzellanschale rasch auf 120° bis 130° und erhielt so das anti-Isomere, das ebenfalls abgenutscht und getrocknet wurde. Das trockene Produkt wurde in einem Mörser fein verrieben.

## Polymerisationsversuche mit Methylmethacrylat

Von den ausgeführten Versuchen zeigten die syn-Kaliumdiazotate von

p-Nitroanilin
und p-Aminoazobenzol

keine aktivierende Wirkung auf Methylmethacrylat.

Tabelle 29

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% syn-Kaliumbenzoldiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1/2 | 1 | 2 | 4 | 5 1/2 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,48 | 0,65 | 1,14 | 1,54 | 2,06 |

Tabelle 30

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% anti-Kaliumbenzoldiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1/2 | 1 1/2 | 4 1/2 | 5 1/2 |
|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,01 | 0,40 | 1,22 | 1,37 |

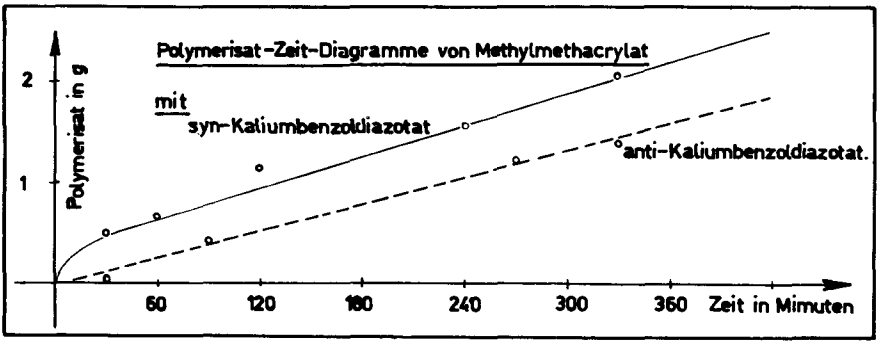



Tabelle 31

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% syn-Kaliumtoluoldiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 4 | 6 1/2 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,16 | 0,64 | 1,23 | 1,97 | 6,18 |

Tabelle 32

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% anti-Kaliumtoluoldiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 4 | 5 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,12 | 0,48 | 1,05 | 1,35 | 2,29 |

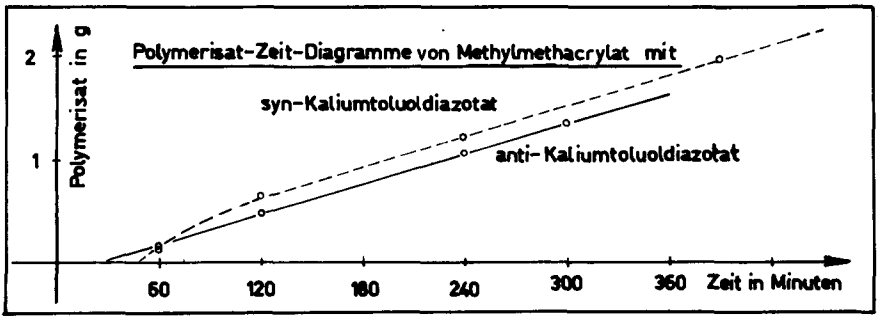



Tabelle 33

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% syn-Kaliumxyloldiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2½ | 4 | 6 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,68 | 0,83 | 0,90 | 0,94 | 0,95 |

Tabelle 34

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% anti-Kaliumxyloldiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1½ | 3 | 6 | 24 |
|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,23 | 0,49 | 0,67 | 1,33 |

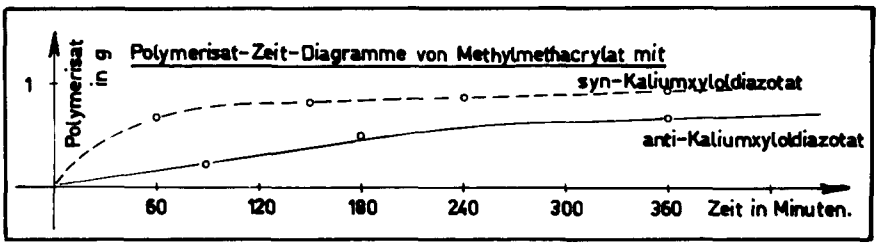


Tabelle 35

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% syn-Kalium-p-Phenetoldiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,54 | 1,18 | 1,54 | 2,07 | 2,56 | 2,49 |

Tabelle 36

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% syn-Kalium-p-Chlorbenzoldiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1/2 | 1 | 1 1/2 | 2 | 2 1/2 | 3 | 4 1/2 | 5 | 7 | 23 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | | 1,16 | | 1,75 | | 2,39 | | 3,84 | 4,05 | 6,64 |
| Reproduktion: | 0,70 | 1,02 | 1,14 | 1,42 | 1,74 | | 2,49 | | 3,40 | 5,13 |

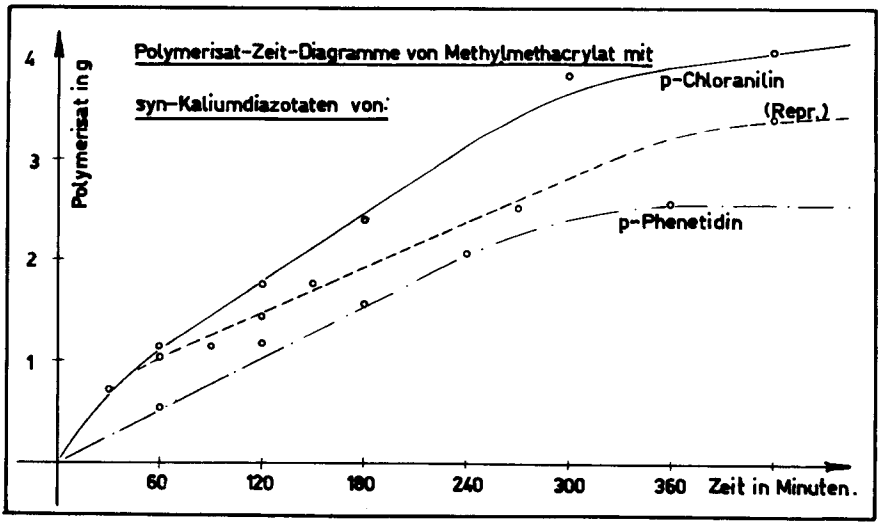



Tabelle 37

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% syn-Kalium-m-Nitrobenzoldiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 4 1/3 | 5 1/3 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | - | - | 0,28 | 0,49 | 2,59 |

Tabelle 38

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% syn-Kalium-β-Naphtalindiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 3 | 4 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,40 | 0,59 | 0,86 | 1,33 | 2,17 |

Tabelle 39

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% syn-Kalium-Nitrotoluoldiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 4 | 5 | 7½ |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | - | - | - | 0,04 | 0,17 |

Tabelle 40

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% syn-Kalium-Chlortoluoldiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 3 | 4 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,45 | 1,01 | 1,55 | 1,68 | 2,68 |

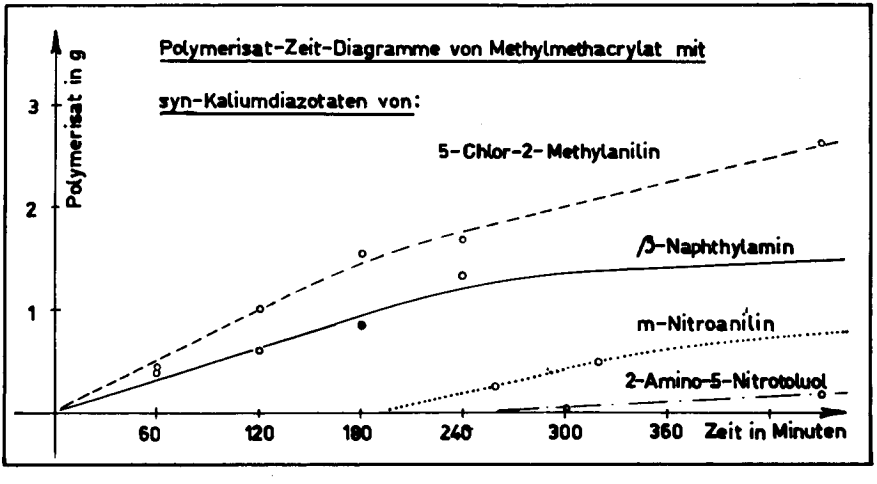


Tabelle 41

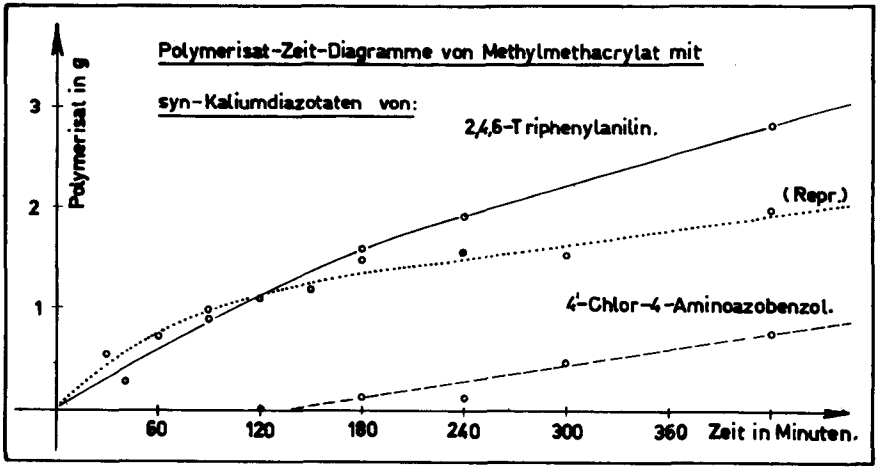
Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% syn-Kalium-4'-Chlor-4-Azobenzoldiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 7 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | - | - | 0,13 | 0,12 | 0,45 | 0,74 | 3,36 |

Tabelle 42

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% syn-Kalium-2,4,6-Triphenylbenzoldiazotat bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1/2 | 2/3 | 1 | 1 1/2 | 2 | 2 1/2 | 3 | 4 | 5 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | | 0,28 | | 0,97 | | | 1,57 | 1,91 | | 2,82 |
| Reproduktion: | 0,56 | | 0,72 | 0,87 | 1,07 | 1,17 | 1,47 | 1,57 | 1,54 | 1,98 |




Polymerisationsversuche mit Vinylchlorid

Die Polymerisationsversuche von Vinylchlorid wurden mit 0,1% Diazotat als Katalysator bei 50° während 96 und 120 Stunden durchgeführt.

Tabelle 43

Resultate der Vinylchloridpolymerisationen bei 50°

| syn-Kaliumdiazotat von: | Polymerisat in g nach 96 Stunden | Polymerisat in g nach 120 Stunden |
|---|---|---|
| Anilin | | 0,03 |
| p-Toluidin | 0,08 | 0,13 |
| p-Xylidin | 0,08 | 0,12 |
| p-Phenetidin | 0,09 | 0,15 |
| p-Chloranilin | 0,09 | 0,13 |
| p-Nitroanilin | 0,09 | 0,13 |
| m-Nitroanilin | 0,06 | 0,11 |
| 5-Chlor-2-Methylanilin | 0,22 | 0,32 |
| 4'-Chlor-4-Aminoazobenzol | 0,05 | 0,08 |

Bringt man bei diesen Resultaten den Blindwert von 0,73 gr in Abzug, so zeigt keiner der Versuche einen positiven Polymerisationseffekt.

Das anti-Kaliumbenzoldiazotat und die syn-Kaliumdiazotate von

β-Naphtylamin
2-Amino-4-Nitrotoluol
p-Aminoazobenzol
und 2,4,6-Triphenylanilin zeigten überhaupt keine Initiierung.

## Polymerisationsversuche mit Diazocyaniden als Katalysatoren

Bei der Darstellung der Diazocyanide unterscheidet man halogenierte und methylierte Verbindungen. Bei den halogenierten ging man so vor, dass man die Kaliumcyanidlösung zur Diazoniumlösung gab im Gegensatz zu den methylierten Verbindungen, wo man die Diazolösung zu einem Ueberschuss einer Kalicyanidlösung fügte.

Bei der Herstellung von o- und p-Chlorbenzoldiazoniumcyanid wurde nach Le Fèvre und Vine[16] vorgegangen. 0,1 Mol der Base wurde in 45 ml konzentrierter Salzsäure gelöst, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit 0,1 Mol Natriumnitrit diazotiert. Die diazotierte Lösung filtrierte man und kühlte sie auf -10° ab. 0,2 Mol Kaliumcyanid, das man in 25 ml Wasser gelöst hatte, fügte man unter kräftigem Rühren zu. Den orange gefärbten Niederschlag nutschte man ab, löste in gekühltem Petroläther und trocknete mit Natriumsulfat. Beim Abkühlen mit Trockeneis-Aceton fiel das syn-Diazocyanid aus.

Bei der Darstellung der Diazocyanide von Anilin, o-Toluidin und p-Phenetidin verfuhr man nach Hantzsch[45], indem man 0,05 bis 0,1 Mol der Base diazotierte und langsam in die auf -15° gekühlte Lösung von 300 g Kaliumcyanid in 200 ml Wasser

eintropfte. Unter kräftigem Rühren achtete man darauf, dass die Temperatur nie höher als -10° stieg. Den Niederschlag nutschte man ab und trocknete ihn über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsikkator.

## Polymerisationsversuche mit Methylmethacrylat

Mit jedem Cyanid wurden zwei Versuchsreihen, bestehend aus je 5 Versuchen, durchgeführt. Nach 1, 2, 4, 6 und 24 Stunden wurde jeweilen der Gehalt an Polymerem bestimmt. Die eine Versuchsreihe wurde mit 0,5% reinem Katalysator, die andere mit einem Zusatz von Spuren Kupferacetat ausgeführt.

Die Polymerisationsversuche mit folgenden Diazocyaniden ergaben keinen Polymerisationseffekt:

Anilin
o-Chloranilin
p-Chloranilin
und p-Toluidin

p-Phenetoldiazoniumcyanid mit einer Spur Kupferacetat ergab nach 24 Stunden 4,78 g Polymeres.

## Polymerisationsversuche mit Vinylchlorid

Mit jedem Katalysator wurden zwei Versuche durchgeführt. Einer mit dem Katalysator allein, der andere mit Zusatz von Kupferacetat.

Mit Ausnahme des Versuchs von p-Phenetoldiazoniumcyanid und Kupferacetat wurden bei keinem der Versuche polymere Anteile festgestellt. Bei 50° und 120 Stunden und Verwendung von 0,5% Katalysator betrug hier die Menge an Polymerem 0,37 g, was immer noch unter dem Blindwert von 0,73 g liegt.

# Polymerisationsversuche mit Diazoestern als Katalysatoren

## Darstellung der Diazoester

Die Diazoester bzw. Nitrosoacylarylamine wurden nach der Methode von France, Heilbronn und Hey[46] dargestellt. 1/30 Mol des Säureanilids, 5 g Kaliumacetat und 0,5 g Phosphorpentoxyd löste man in einer Mischung von 35 ml Eisessig und 15 ml Essigsäureanhydrid. Nach dem Abkühlen auf 8° bis 12° fügte man langsam eine

25%ige Lösung von 3 g Nitrosylchlorid in Essigsäureanhydrid zu. Nach 15 Minuten goss man die gelbe Reaktionsmischung unter starkem Rühren in Eiswasser, wobei sich die Nitrosoverbindung in hellgelben Kristallen abschied. Diese nutschte man ab, wusch zwei bis dreimal mit Eiswasser und trocknete im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd bei -10°.

Die in o-Stellung substituierten Ester kristallisierten nicht und schieden sich als gelbes Oel aus. Dieses wurde mit gekühltem Aether aufgenommen, mehrmals mit Eiswasser neutral gewaschen und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat der Aether am Vakuum abgesogen.

## Polymerisationsversuche mit Methylmethacrylat

Für die Polymerisationsversuche setzte man 50 mg oder 0,5% der getrockneten und fein verriebenen Nitrosoverbindungen ein.

Tabelle 44

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% N-Nitrosoformanilid bei 50°

| Zeit in Minuten: | 15 | 30 | 60 | 90 | 120 | 180 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | | 2,57 | 8,37 | 8,99 | 9,68 | 10,0 |
| Reproduktion: | 1,32 | 2,36 | 8,39 | 9,04 | 9,30 | |

Tabelle 45

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% N-Nitroso-p-Chlorformanilid bei 50°

| Zeit in Minuten: | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 105 | 135 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 1,05 | 1,95 | 3,37 | 3,87 | 7,46 | 10,0 | 10,0 |

Tabelle 46

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% N-Nitroso-o-Chlorformanilid bei 50°

| Zeit in Minuten: | 30 | 60 | 90 | 150 | 240 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,87 | 2,15 | 2,38 | 2,54 | 3,53 |

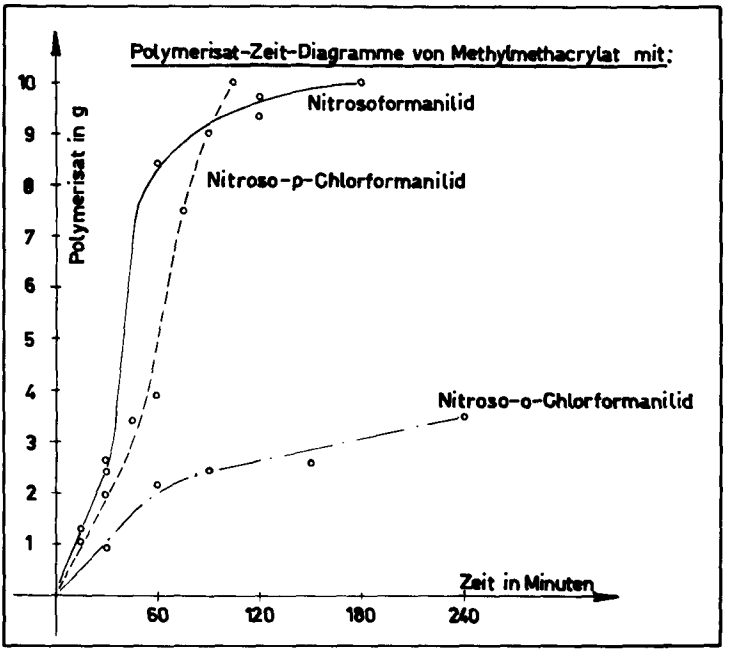



Tabelle 47

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% N-Nitrosoformmesidid bei 50°

| Zeit in Minuten: | 60 | 120 | 180 | 270 | 330 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,07 | 0,10 | 0,17 | 0,22 | 0,30 |

Tabelle 48

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% N-Nitrosoacetmesidid bei 50°

| Zeit in Minuten: | 30 | 90 | 150 | 330 | 390 |
|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,14 | 0,25 | 0,41 | 0,63 | 0,75 |

Reproduktion:

| Zeit in Stunden: | 1/2 | 1 | 1 1/2 | 2 | 2 1/2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,13 | 0,24 | 0,36 | 0,39 | 0,43 | 0,47 | 0,65 | 0,68 | 0,69 | 1,28 |

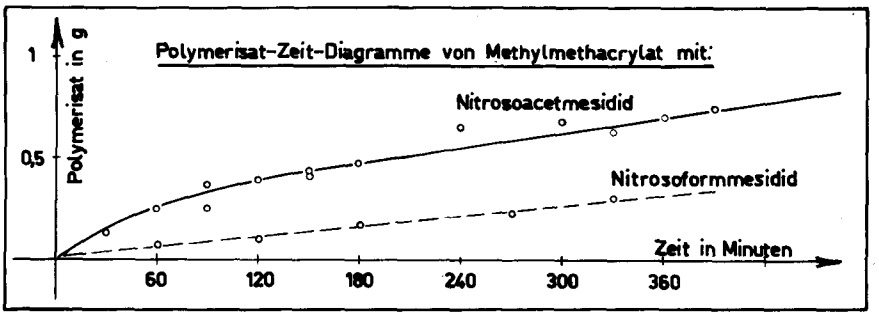



Tabelle 49

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% N-Nitrosoacetanilid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1/4 | 1/2 | 3/4 | 1 | 1 1/2 | 2 | 2 1/2 | 3 | 4 | 5 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 1,36 | 1,56 | | 1,95 | 2,05 | 2,15 | | 2,25 | | | 3,30 |
| Reproduktion: | 1,28 | | 2,07 | 2,13 | | 2,12 | | 2,26 | 2,36 | | |
| | 1,27 | | | 1,92 | 2,02 | 2,20 | 2,25 | 2,24 | 2,34 | 2,49 | |

Tabelle 50

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 1% N-Nitrosoacetanilid bei 50°

| Zeit in Minuten: | 15 | 45 | 75 | 120 | 150 | 180 | 300 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 1,45 | 2,24 | 2,34 | 2,49 | 2,50 | 2,56 | 2,74 |

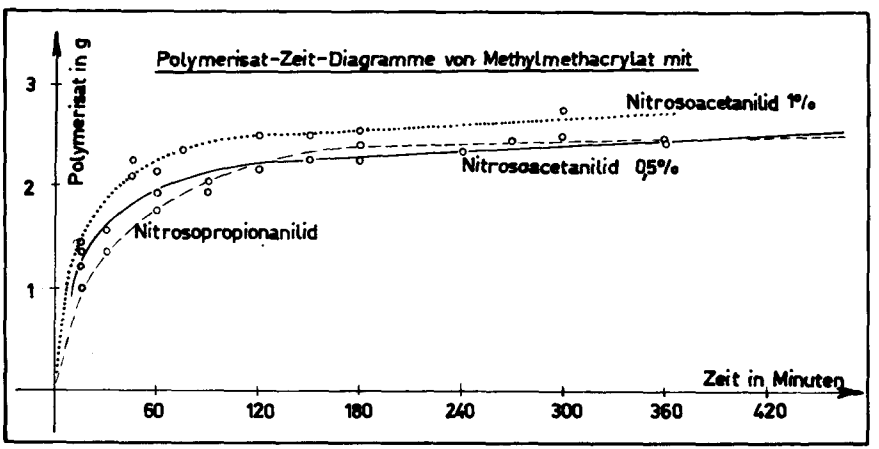


Tabelle 51

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% N-Nitrosopropionanilid bei 50°

| Zeit in Minuten: | 15 | 30 | 60 | 90 | 180 | 270 | 360 | 720 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 1,01 | 1,35 | 1,76 | 1,93 | 2,40 | 2,45 | 2,44 | 2,60 |

Tabelle 52

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% N-Nitrosochloracetanilid bei 50°

| Zeit in Minuten: | 15 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 210 | 270 | 330 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,82 | 0,97 | 1,20 | 1,33 | 1,50 | 1,70 | 1,92 | | |
| Reproduktion: | | 0,94 | 1,10 | 1,38 | 1,44 | | 1,84 | 2,00 | 2,08 |

Tabelle 53

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% N-Nitroso-p-Nitroacetanilid bei 50°

| Zeit in Minuten: | 15 | 30 | 45 | 60 | 120 | 150 | 180 | 240 | 300 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,20 | 0,35 | | 0,61 | 0,78 | | 0,94 | 1,01 | 1,12 |
| Reproduktion: | | 0,32 | 0,50 | 0,63 | 0,85 | 0,85 | 0,86 | 1,04 | |

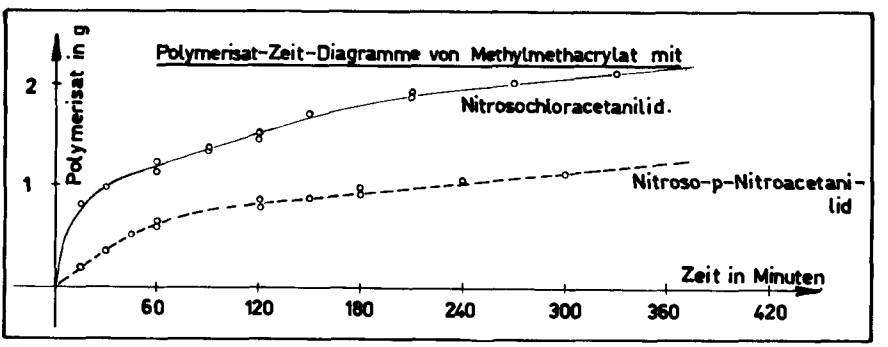



Tabelle 54

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% N-Nitroso-o-Benztoluidid bei 50°

| Zeit in Minuten: | 30 | 60 | 90 | 150 | 210 | 270 | 330 | 390 | 450 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,03 | 0,06 | 0,07 | 0,11 | 0,12 | 0,14 | 0,13 | 0,15 | 0,16 |

Tabelle 55

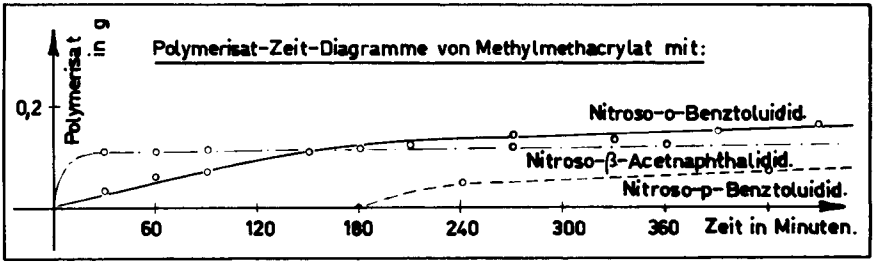
Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% N-Nitroso-p-Benztoluidid bei 50°

| Zeit in Minuten: | 60 | 120 | 180 | 240 | 420 | 600 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | - | - | - | 0,05 | 0,07 | 0,10 |

Tabelle 56

Polymerisation von Methylmethacrylat mit 0,5% N-Nitroso-β-Acetnaphthalidid bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1/4 | 1/2 | 1 | 1 1/2 | 3 | 4 1/2 | 6 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,54 | 0,55 | 0,56 | 0,57 | 0,58 | 0,57 | 0,61 | 0,63 |




Polymerisationsversuche mit Vinylchlorid

Die Versuche bei 30° wurden mit einer Katalysatormenge von 0,1%, diejenigen bei 50° und 70° mit einer solchen von 0,5% durchgeführt.

Tabelle 57

Resultate der Vinylchloridpolymerisationen

| Nitrosoacylarylamin: | Menge Polymerisat in g nach 120 Stunden bei 30° | bei 50° | bei 70° |
|---|---|---|---|
| Nitrosoformanilid | 0,12 | - | - |
| Nitroso-o-Chlorformanilid | | - | |
| Nitroso-p-Chlorformanilid | 0,15 | - | - |
| Nitrosoformmesidid | | - | |
| Nitrosoacetanilid | 0,55 | - | |
| Nitrosoacetmesidid | | - | |
| Nitroso-p-Nitroacetanilid | - | | |
| Nitroso- β -Acetnaphtalidid | 0,15 | | |
| Nitrosochloracetanilid | 0,10 | | |
| Nitrosopropionanilid | 0,25 | | |
| Nitroso-o-Benztoluidid | - | | |
| Nitroso-p-Benztoluidid | 0,10 | | |

Polymerisationsversuche mit Styrol

Da Nitrosoformanilid bei der Polymerisation von Methylmethacrylat eine bessere Initiierung bewirkte als α,α'-Azodiisobutyronitril, hingegen bei Vinylchlorid überhaupt keine Polymerisation hervorrief, wurde ein Kontrollversuch zur Polymerisation von Styrol durchgeführt.

Tabelle 58

Polymerisation von Styrol mit 0,5% N-Nitrosoformanilid bei 50°

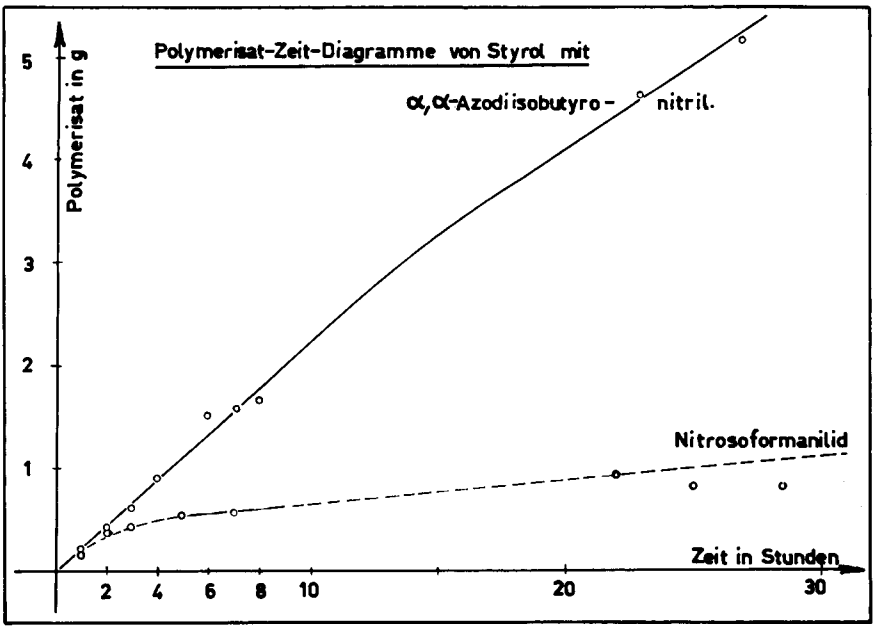
| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 22 | 25 | 28½ | 46 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,14 | 0,37 | 0,42 | 0,52 | 0,56 | 0,90 | 0,80 | 0,81 | 1,50 |

Der Vergleichsversuch mit dem Standardkatalysator α,α'-Azodiisobutyronitril ergab folgende Resultate:

Tabelle 59

Polymerisation von Styrol mit 0,5% α,α'-Azodiisobutyronitril bei 50°

| Zeit in Stunden: | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 | 23 | 27 | 47 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polymerisat in g: | 0,20 | 0,42 | 0,63 | 0,81 | 1,52 | 1,65 | 4,63 | 5,17 | 10,0 |


Polymerisat-Zeit-Diagramme von Styrol mit
α,α-Azodiisobutyro- nitril.
Nitrosoformanilid
Polymerisat in g
Zeit in Stunden
5
4
3
2
1
2
4
6
8
10
20
30

## Zusammenfassung

1) Es wurden Polymerisationsversuche von Methylmethacrylat und Vinylchlorid mit verschiedenen Diazoniumchloriden, Kaliumdiazotaten, Diazocyaniden und Diazoestern als Katalysatoren ausgeführt. Nitrosoformanilid wurde ausserdem als Katalysator für die Polymerisation von Styrol verwendet.

2) Während beim Standardkatalysator α,α'-Azodiisobutyronitril Methylmethacrylat nach 5 Stunden auspolymerisiert war, ergab das beste Diazoniumchlorid in der gleichen Zeit eine Ausbeute von 4,3 % Polymerem; Benzoldiazoniumnitrat eine solche von 9,5 %, das aktivste Kaliumdiazotat eine solche von 37 % Nitroso-p-Chlorformanilid benötigte 1 3/4 Stunden um eine totale Polymerisation zu erreichen.

3) Bei der Polymerisation von Vinylchlorid ergab keine der verwendeten Diazoverbindungen eine Polymerisation. Sie zeigten eher eine inhibierende Wirkung.

4) Während bei der Polymerisation von Styrol mit α,α'-Azodiisobutyronitril nach 46 Stunden 10 g (100%) Polymeres vorlag, wies Nitrosoformanilid in der gleichen Zeit nur 1,5 gr auf.

## Literaturverzeichnis


1) J.A. Leermakers, J.Am.Soc. 55, 3499 (1933).
2) M.T. Jaquiss und M. Szwarc, Nature 170, 312 (1950).
3) D.H. Hey und W.A. Waters, Chem.Review 21, 178 (1937).
4) A. Hantzsch, B. 33, 2517 (1900).
5) H. Pray, J.Phys.Chem. 30, 1477 (1926).
6) M. Gomberg und W.E. Bachmann, J.Am.Soc. 46, 2339 (1924).
7) Vorländer und Meyer, A. 320, 122 (1902).
8) W. Cooper, Chem. and Ind. (1953) 407.
9) W.A. Waters, Nature 140, 466 (1937).
10) A. Hantzsch und E. Jochem, B. 34, 3337 (1901).
11) R. Möhlau und R. Berger, B. 26, 1196, 1994 (1893).
12) O. Kühling, B. 28, 41, 523 (1895).
13) E. Bamberger, B. 28, 403 (1895).
14) E. Bamberger, B. 29, 446 (1896).
15) Ch.C. Price und D.A. Durham, J.Am.Soc. 64, 2508 (1942).
16) J.W. Le Fèvre und H. Vine, J.Chem.Soc. (1938) 431.
17) A. Hantzsch und O.W. Schulze, B. 28, 666 (1895).
18) E. Bamberger, B. 30, 366 (1897).
19) R. Huisgen, A. 562, 137 (1949); A. 573, 163 (1951).
20) H.H. Hodgson, J.Chem.Soc. (1948) 348.
21) H. Wieland und G. Rasuwajew, A. 480, 157 (1930).
22) W.S.M. Grieve und D.H. Hey, J.Chem.Soc. (1938) 108.
23) A.T. Blomquist, J.R. Johnson und H.J. Sykes, J.Am.Soc. 65, 2446 (1943).
24) D.H. Hey und G.S. Misra, Discussion of the Faraday Society 2, 279 (1947).
25) W.A. Waters und F.B. Makin, J.Chem.Soc. (1938) 843.
26) L. Küchler, Polymerisationskinetik 98 (1951).
27) C.E. Schildknecht, High Polymers X. Polymer Processes 9 (1956).
28) Cain und Nicoll, J.Chem.Soc. 81, 1412 (1902).
29) Cain und Nicoll, J.Chem.Soc. 83, 206, 470 (1903).
30) E.A. Moelwyn-Hughes und P. Johnson, Trans.Far.Soc. 36, 948 (1940).
31) M.L. Crossley, R.H. Kienle und C.H. Benbrook, J.Am.Soc. 62, 1400 (1940).
32) E. Yamamoto, J.Soc.Chem.Ind.Japan. In verschiedenen Publikationen von 1930 bis 1936.
33) C.E. Waring und J.R. Abrams, J.Am.Soc. 63, 2757 (1941).
34) C.R. Noller, Chemistry of Organic Compounds 486 (1951).

35) E. Kneovenagel, B. 23, 2995 (1890); B. 28, 2053 (1895).
36) W. Smith und C.E. Waring, J.Am.Soc. 64, 469 (1942).
37) L. Gattermann, Praxis des organischen Chemikers 132 (1953).
38) W. Semon und V. Damerell, Organic Synthesis. coll. vol. 2, 204 (1944).
39) M. Bouveault und A. Wahl, Bl. (3) 29, 959 (1903).
40) M. Freund, Monatshefte für Chemie 17, 399 (1896).
41) P. Gelmo, B. 39, 4176 (1906).
42) A. Hantzsch und F. Mollwo Perkin, B. 30, 1413 (1897).
43) K. Dimroth, G. Bräuninger und G. Neubauer, B. 90, (2) 1634 (1957).
44) H. Fierz-David und L. Blangey, Farbenchemie 230, (1947).
45) A. Hantzsch, B. 30, (3) 2538 (1897).
46) H. France, I.M. Heilbronn und D.H. Hey, J.Chem.Soc. (1940) 369.

## Lebenslauf

Am 12. August 1931 wurde ich in Wohlen (AG) geboren. Nach Besuch der Primar- und Bezirksschule in Muri (AG) trat ich 1947 in die technische Abteilung der Evangelischen Lehranstalt in Schiers (GR) ein, wo ich im Frühling 1951 die Maturitätsprüfung (Typus C) bestand. Bis zum Eintritt in die Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, im Herbst 1952, leistete ich Militärdienst und ein 4 Monate währendes Chemiepraktikum bei der Holzverzuckerungs A. G. in Ems. 1956 erwarb ich das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Nach einem kurzen Unterbruch, während dem ich bei der Firma Dr. R. Maag in Dielsdorf tätig war, begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hopff die vorliegende Promotionsarbeit. Im Sommer 1957 verheiratete ich mich und übersiedelte nach Glattbrugg.

Zürich, im Oktober 1959 Heinz Ochsner