

Einige neuartige Ergebnisse der Polymerisationschemie

Zugleich ein Beitrag zur Begriffsbestimmung der Polymerisation

Von Dr. WALTER BAUER, Beratender Chemiker, Darmstadt

Auf der Kunststoff-Tagung 1950 in München wurde im Anschluß an den Vortrag von R. GÄTH¹ in einer Diskussionsbemerkung mitgeteilt, daß im Gegensatz zu den bekannten Beobachtungen auf dem Gebiet der Polymerisation substituierter Äthylene, wonach ein Kettenabbruch einer Polymerisationsreaktion unwiderruflich ist, ein stufenweiser Aufbau von Polymerisaten gelingen sei. Wegen des offensichtlichen Interesses, das diese Bemerkung ausgelöst hat, soll über die entsprechenden Versuchsergebnisse, die 1949 schon einmal vorgetragen wurden², im folgenden berichtet und ihre Rückwirkung auf den Begriff der Polymerisation erörtert werden. Dabei sollen einige weitere Versuchsergebnisse mitgeteilt werden, die im Zusammenhang mit dem angeschnittenen Problem von Bedeutung sind. Diese Versuche wurden

vor etwa zehn Jahren von W. BAUER in seiner früheren Tätigkeit als Leiter einer Forschungsabteilung der Röhm & Haas GmbH., Darmstadt, begonnen und nach seiner Trennung von dieser Firma zur Klärung einiger Punkte weitergeführt. An ihnen ist sein früherer Mitarbeiter F. GÖTZ beteiligt. Eine an sich erwünschte weitere Durcharbeitung konnte und kann voraussichtlich vom bisherigen Bearbeiter nicht durchgeführt werden.

Begriff der Polymerisation

In der chemischen Literatur werden die Begriffe Polymerisation und Kondensation nicht befriedigend unterschieden.

Eine erste Definition der Polymerisation

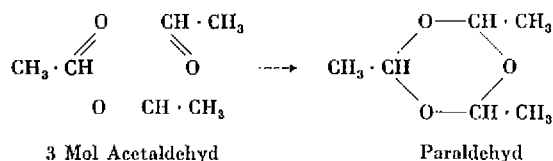
In Einschränkung einer ursprünglich viel zu weit gefaßten Definition wird die Polymerisation jetzt meist als ein Vorgang der Vereinigung gleicher oder artgleicher

¹ Siehe Kunststoffe 41, 1–6 (1951).

² Vortrag von W. BAUER im Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt am 3. Mai 1949.

Moleküle bezeichnet, bei dem Valenzausgleich zweier oder mehrerer Doppelbindungen eintritt, ohne daß eine Atomverschiebung stattfindet.

Als Beispiel kann die Polymerisation von Acetaldehyd zu Paraldehyd angeführt werden:



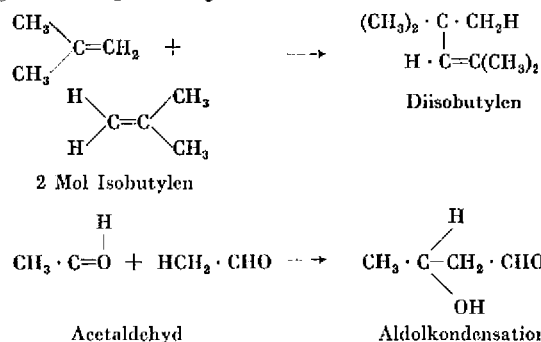
Eine erste Definition der Kondensation

Als Kondensation bezeichnet man meist die Vereinigung von Molekülen unter Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen, die als Wasser, Chlorwasserstoff, Alkohol, Ammoniak usw. ausgeschieden werden, während sich die Molekülreste meist zu einem Produkt höheren Molekulargewichts vereinigen.

Diese Definition des Begriffes der Kondensation findet sich vorzugsweise in der Kunststoffliteratur.

Eine zweite Definition der Kondensation

Die Kondensation wird aber auch als die Vereinigung gleicher Moleküle unter Atomverschiebung definiert, wie folgende Beispiele zeigen:



Diese Definition findet sich vorzugsweise in den Lehrbüchern der organischen Chemie, wie bei KARRER oder LANGENBECK, wobei die erstere Definition überhaupt nicht erwähnt wird, während ihr bei HOLLEMAN-RICHTER eine Fußnote gewidmet ist. In dieser Fußnote wird der Begriff der Kondensation im wesentlichen verallgemeinert, während er sonst dem Begriff der Polymerisation untergeordnet wird. So wird die Kondensation im Sinne der zweiten Definition auch als kondensierende Polymerisation bezeichnet.

H. STAUDINGER hat sich schon vor Jahrzehnten dafür eingesetzt, daß der Begriff der Kondensation auf die erste Definition beschränkt sein soll. In seinem Lehrbuch der organischen Chemie weist W. SCHLENK auf den geringen Erfolg solcher Bemühungen hin und glaubt nicht an eine erfolgreiche Umbenennung der traditionsgeheiligten Bezeichnung Aldolkondensation in Aldolpolymerisation. Er schließt sich deshalb dem allgemeinen Gebrauch an, den Begriff der Kondensation stets im Sinne der zweiten Definition zu gebrauchen. Aber

auch Kunststoffachleute haben sich der Auffassung SCHLENKS praktisch angeschlossen.

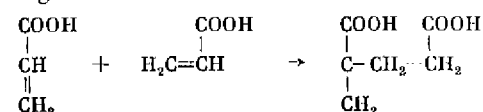
Eine dritte Definition der Kondensation und eine zweite der Polymerisation

W. KERN, ein Schüler STAUDINGERS, hat 1942 seine Auffassung etwa folgendermaßen dargelegt³:

Wird aus einfachen niedermolekularen Stoffen durch eine Kette von Einzelreaktionen ein makromolekularer Stoff gebildet und ist die Isolierung von Zwischenstufen möglich, so spricht man von Polykondensation. Erfolgt die Bildung des makromolekularen Stoffes aber über radikalartige Zwischenstufen (Makroradikale) durch eine Kettenreaktion, wobei Zwischenstufen ohne Aufhebung des weiteren Wachstumsvermögens nicht isoliert werden können, so spricht man von Polymerisation. Stufenreaktionen gibt es nur bei der Kondensation. Hierdurch unterscheiden sich Polykondensation und Polymerisation nach KERN wesentlich.

C. ELLIS bestimmt die Begriffe der Polymerisation und Kondensation im Sinne der ersteren Definitionen, äußert sich aber im speziellen Fall der Acrylester etwa folgendermaßen⁴:

Bei der Entstehung der hochpolymeren Acrylharze kann eine Kettenreaktion im Sinne STAUDINGERS angenommen werden. Dies wird verständlich gemacht durch die Tatsache, daß die monomere Verbindung aus dem Polymerisat abdestilliert werden kann, aber es sind keine Anzeichen von der Bildung dimerer oder trimerer Produkte vorhanden. Die niederen Polymeren sind durch Kondensationsmittel wie Natriummethylat hergestellt worden. Ihr Bildungsprozeß wird einem völlig verschiedenen Prozeß zugeschrieben, nämlich der Wasserstoffwanderung von einem Molekül zur Sättigung der Doppelbindung eines zweiten Estermoleküls im Sinne der Gleichung:



Der Prozeß mag auch zu etwas höheren Polymeren führen, aber es ergeben sich keine gesättigten Polymerisationsprodukte von hohem Molekulargewicht. Die Bildung der ungesättigten niedermolekularen Verbindung beruht in diesem Fall in einer Aufspaltung eines Moleküls in einen Wasserstoffrest und in einen ungesättigten Alkylrest, die sich an je ein weiteres Molekül anlagern. So hergestellte Polymerisate unterscheiden sich augenscheinlich von hochmolekularen Acrylverbindungen, so daß die Annahme eines verschiedenen Bildungsmechanismus völlig berechtigt erscheint.

So weit die Ansicht von ELLIS. Beachtlich erscheint, daß dabei die niedermolekularen Produkte als mit einem Kondensationsmittel hergestellte *Polymeren* bezeichnet werden.

³ W. KERN in *Chemie und Technologie der Kunststoffe* von R. HOUWINK, Bd. 1, S. 6 (1942).

⁴ C. ELLIS, *Synthetic Resins*, Bd. 1, S. 42, und Bd. 2, S. 1071 (1935).

Polymerisationsmechanismus der Acrylester

Die von ELLIS erwähnten Niederpolymeren wurden von PECHMANN und O. RÖHM durch Einwirkung von Natriummethylat auf Acrylester erhalten; sie sind insbesondere in der Dissertation des letzteren beschrieben. Natriummethylat kam in äquivalenter Menge zur Einwirkung auf Acrylester. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure sind etwa 10% des Acrylesters in sein Dimeres und Trimeres übergeführt. RÖHM führt die unzulängliche Ausbeute auf Verluste durch Bildung des hochpolymeren Lichtpolymerisates zurück, ohne letzteres näher zu beschreiben.

Die beiden Autoren nehmen an, daß sich Natriummethylat an die ungesättigte Gruppe anlagert. Gegen diese Annahme bestehen Bedenken, da durch Ansäuern einer solchen Anlagerungsverbindung der β -Methoxypropionsäureester gebildet werden müßte, was bisher nicht festgestellt werden konnte.

Zur Aufklärung dieser verschiedenen Fragen, insbesondere der Feststellung des Hauptreaktionsproduktes, wurden die Versuche experimentell nachgearbeitet. Dabei ergab sich folgendes: Polymerisationsprodukte entstehen in einer Ausbeute von etwa 70%; davon ist etwa die Hälfte ätherlöslich, der Rest essigesterlöslich. Der ätherlösliche Teil enthält die niedermolekularen Anteile, also Dimeres und Trimeres, in einer Ausbeute von etwa 10%, wie von RÖHM angegeben. Neben weiteren flüssigen höheren Polymeren entsteht aber ein bisher noch nicht beschriebenes festes sprödes Produkt, das sich von dem bekannten Lichtpolymerisat stark unterscheidet.

Letzteres stellt bei Zimmertemperatur bekanntlich ein weichgummiähnliches, elastisches Material dar. Dem Experimentator, der die Langsamkeit der Lichtpolymerisation wie auch der Peroxydpolymerisation kennt, fällt die außergewöhnliche Geschwindigkeit auf, mit der sich hier bei Verwendung von Natriummethylat und Schwefelsäure das Polymerisationsprodukt bildet. Es handelt sich augenscheinlich um eine Ionenkettenpolymerisation.

Bei der Nacharbeit der Versuche von RÖHM wurde festgestellt, daß die Anlagerungsverbindung des Natriummethylats an den Acrylester sich als festes Pulver in fast quantitativer Ausbeute isolieren läßt. Sie besitzt eine schwach gelbliche Farbe und scheint unverändert haltbar zu sein. Offensichtlich ist sie monomer und liefert beim Ansäuern augenblicklich Polymerisationsprodukte. Eine technische Anwendung dieses Vorganges ist bisher nicht durchgeführt. Aus der Verseifungszahl des spröden Polymerisats ergibt sich ein etwas zu hohes Äquivalentgewicht. Diese Unstimmigkeit ist nicht geklärt, auch sind einige sonstige Untersuchungen nicht ausgeführt, wie die Ermittlung des Durchschnittsmolekulargewichtes der verschiedenen höherpolymeren Produkte. Auch die geplante Konstitutionsermittlung der Natriummethylatanlagerungsverbindung konnte nicht

durchgeführt werden. Uns liegt die Vermutung nahe, daß das Natriummethylat an die Carboxylgruppe angelagert ist, so daß ein Orthoesterderivat vorliegen könnte. Die Anlagerung von Natriumalkoholat konnte übrigens nicht nur bei dem Methylester der Acrylsäure durchgeführt werden, sondern mit steigender Schwierigkeit auch bei den höheren Estern. Auch andere ungesättigte Verbindungen ergaben isolierbare Anlagerungsverbindungen, so insbesondere die Methacrylester, die aber stundenlang auf dem Wasserbad erhitzt werden mußten, bis die überstehende Lösung praktisch frei von monomeren Ester war. In einigen Fällen trat Polymerisation als konkurrierende Reaktion störend auf. Auch die an sich bekannte Umesterung wurde beobachtet, wenn die Alkoholgruppe im Alkoholat von der des Esters verschieden war. Die auf diesem Weg gewonnenen höherpolymeren Methacrylester zeigten ziemlich gute Verseifbarkeit. Dies war überraschend, weil bekanntlich die im Licht und mit Peroxyd erhaltenen Mathacrylpolymerisate praktisch völlig unverseifbar sind.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen, daß bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Methacrylester nicht nur niedere, sondern auch mittlere und höhere Polymere entstehen. Eine solche Bildung von Polymerhomologen ist bei Polymerisationsreaktionen allgemein festzustellen, nur haben wir hier den auch theoretisch vorstellbaren Fall, daß sich auch Dimere und Trimere unter den Reaktionsprodukten befinden. Das Kennzeichen einer Polymerisation ist die Tatsache, daß sich zwei oder mehrere ungesättigte Moleküle miteinander vereinigen. Wenn sich nur zwei ungesättigte Moleküle vereinigen, so besitzt das Additionsprodukt noch stark ungesättigten Charakter, der aber immer geringer wird, je größer die Zahl der sich vereinigenden Moleküle ist. Im Grenzfall oder in besonderen Fällen, wie dem einer Ringbildung, werden so gesättigte Verbindungen erhalten. Die Polymerisation hat grundsätzlich nichts damit zu tun, ob gesättigte oder ungesättigte Verbindungen entstehen. Es erscheint auch sekundär, ob das Reaktionsprodukt sich durch Atomverschiebung bildet, wie dies im Fall der Bildung des dimeren Acrylesters der Fall sein muß, oder nicht. Dies soll für den Fall der Polymerisation des Acetaldehyds betrachtet werden. Wir unterscheiden bei der Polymerisation die Startreaktion, die Wachstumsreaktion und die Abbruchreaktion. Wenn die gewählten Reaktionsbedingungen so sind, daß nach Start und Wachstum von drei beteiligten Molekülen gemäß der oben gegebenen Gleichung Paraldehyd entsteht, so hat sich ein völlig gesättigtes Produkt gebildet. Eine besondere Abbruchreaktion, gegebenenfalls mit Atomverschiebung, ist nicht erforderlich, weil hier unter Ringbildung die Stabilisierung des Moleküls eintritt. Wenn dagegen unter anderen Bedingungen das angeregte Molekül sich nur mit einem zweiten Molekül verbindet, so kann das Additionsprodukt nicht dauernd im angeregten Zustand verbleiben,

es muß eine stabile Lage gewonnen werden und diese kann das Anlagerungsprodukt in diesem Fall nur durch Disproportionierung erreichen. Aus dieser Überlegung ist zu ersehen, daß die Atomverschiebung eine Angelegenheit ist, die mit dem Abbruch der Polymerisationsreaktion zu tun hat. Sie kann also nicht in dem Sinne ins Feld geführt werden, daß die jeweils vorliegende Reaktion überhaupt keine Polymerisationsreaktion sei.

Der Auffassung von ELLIS, daß der Bildungsmechanismus der Polymeren bei der Einwirkung von Natrium-methylat auf Acrylester ein anderer ist als bei der Lichtpolymerisation, muß natürlich zugestimmt werden. Start und Wachstum verlaufen im ersten Fall über eine Ionenkette, im zweiten Fall über eine Radikalkette. Hieraus ergibt sich aber kein Grund, im ersten Fall nicht von Polymerisation zu sprechen.

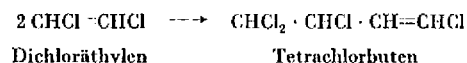
Wie eingangs erwähnt, ging die bisherige Auffassung, wie dies in der Definition ausdrücklich gefordert wird, dahin, daß bei einer Polymerisation kein stufenweiser Aufbau stattfindet. Zur Behandlung dieses Punktes soll zunächst über weitere experimentelle Ergebnisse berichtet werden. Es handelt sich dabei um die Polymerisation von Verbindungen, die zum Zeitpunkt des Beginns dieser Untersuchungen nicht oder nur wenig untersucht waren, und zwar um ungesättigte halogenhaltige Verbindungen. Das symmetrische Dichloräthylen galt damals als überhaupt nicht polymerisationsfähig. So sagten H. STAUDINGER und W. FEIST 1930: «Die symmetrischen dihalogensubstituierten Äthylene polymerisieren bekanntlich nicht.»⁵ Übereinstimmend mit dieser Feststellung schrieb J. SCHEIBER in seiner 1943 erschienenen «Chemie und Technologie der künstlichen Harze»: «Dagegen ist 1,2-Dichloräthylen (symm. Dichloräthylen) $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ als indifferent anzusehen. Unsicher liegen die Verhältnisse beim Trichloräthylen $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$. Gewisse Verfahren deuten an, daß dieser Verbindung sich unter Peroxydbeeinflussung gegebenenfalls in Verbindung mit Druck (FP 841 728 Röhm & Haas AG.) oder durch AlCl_3 (General Electric Co., F. M. CLARK, W. M. KURTZ, U.S. Pat. 1998 309) polymerisieren lassen mag. Es ist indes auch möglich, daß die entstehenden öligen bis harzigen Produkte anderen Vorgängen ihre Entstehung verdanken.» :

Die Vermutung SCHEIBERS vom Vorliegen anderer Vorgänge war für den Fall des amerikanischen Patentes berechtigt, da unter dem Einfluß des als Katalysator verwendeten AlCl_3 beträchtliche Mengen Chlorwasserstoff entstehen. Im Fall des französischen Patentes liegt aber eine Polymerisation vor. Bei diesem Patent handelt es sich um die erstmalige Bekanntmachung unserer Arbeiten, über die im folgenden berichtet werden soll. Dabei werden nicht die Versuche mit Trichloräthylen, sondern die mit Dichloräthylen behandelt, weil wir hierüber umfassendere Ergebnisse erhalten haben.

⁵ H. STAUDINGER und W. FEIST, *Helv. Chim. Acta* 13, 832 (1930).

Zunächst wurde von uns gefunden, daß Dichloräthylen sich unter der Einwirkung von Polymerisationskatalysatoren vorzugsweise bei Siedetemperatur über Zeiträume von Tagen und Wochen verändert, und zwar finden nebeneinander Isomerisation und Polymerisation statt. Dies gilt für die cis- wie für die trans-Form des Dichloräthylens. Das Ausmaß der Veränderung ist dabei etwas unterschiedlich. Wurde von der trans-Form ausgegangen, so enthielt das zurückgewonnene Monomere die cis-Form in einer Menge von etwa 50%; wurde von der cis-Form ausgegangen, so enthielt das unveränderte Monomere etwa 15% trans-Form. Bei Polymerisationszeiten von zwei bis vier Wochen wurde das Polymerisationsprodukt in einer Menge bis zu etwa 50% erhalten, und zwar stellte es ein polymerhomologes Gemisch von vorzugsweise niederen Polymeren dar, deren niedrigsiedende einzelne Glieder durch fraktionierte Destillation getrennt und gereinigt werden konnten. Nur bei Anwendung der trans-Form schied sich schon während der Polymerisation ein festes Polymerisat ab. Ein festes Polymerisat wird in geringer Menge aber in jedem Fall bei Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, d. h. Entfernung des Dimeren durch Vakuumdestillation und der höher siedenden Anteile durch Vakuumwasserdampfdestillation, erhalten.

Das gereinigte Dimere ist eine hochsiedende Flüssigkeit, die durch Permanganatoxydation in die a,b,b-Trichlorpropionsäure übergeht. Somit liegt das noch nicht beschriebene Tetrachlorbuten vor, das zwei Chloratome an einem endständigen Kohlenstoffatom aufweist:

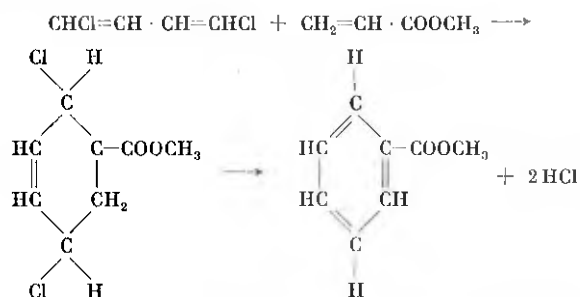


Es addiert sich also ein ungesättigtes Halogenalkyl an ein zweites. Nach allgemeinen Erfahrungen ist ein Halogenalkyl an eine Kohlenstoffdoppelbindung nicht additionsfähig, wenn auch beispielsweise eine solche Addition bei der Umsetzung von Natriumacetessigester mit Halogenalkylen angenommen wird.

Tetrachlorbuten siedet unter normalem Druck bei 195°C unter geringer Abspaltung von Chlorwasserstoff. Eine geringe Neigung zur Abspaltung von Chlorwasserstoff zeigen übrigens alle diese Polymerisationsprodukte schon beim Lagern. Folgende Werte wurden noch ermittelt:

$$\begin{aligned} D_{20} &= 1,467 \\ n_D^{20} &= 1,512 \\ \text{Cl} &= 73,2\% \text{ (gef.)} \\ K_p &= 80-82^\circ\text{C}/15 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

Mit Chlor- bzw. Chlorwasserstoff abspaltenden Mitteln wie Zink, alkoholische Lauge usw. läßt sich das Tetrachlorbuten leicht in Di-, Tri- und Tetrachlorbutadien überführen. Aus Acrylsäureester und Dichlorbutadien wurde kein Mischpolymerisat erhalten, wohl aber ein diensynthetisches Addukt, das nach Abspaltung von zwei Molekülen HCl in Benzoesäureester übergeht:



Tetrachlorbuten nimmt leicht Chlor auf und gibt hierbei außer dem bereits in der Literatur beschriebenen kristallinen Hexachlorbuten ein bisher unbekanntes flüssiges Hexachlorbuten als strukturisomere Verbindung. Sie bildet sich in einer Menge von etwa zwei Teilen auf drei Teile festes Material und war zu erwarten, weil im Hexachlorbuten zwei gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül vorhanden sind. Dieses flüssige Isomere ergab bei der verschiedenartigsten Weiterverarbeitung die erwarteten Umsetzungen. Es sei hier eingeschaltet, daß wir beim dimeren Trichloräthylen kein Chlor anzulagern vermochten.

Das trimere Dichloräthylen zeigt folgende Werte:

Chlorgehalt = 72,5 % (gef.)

D_{20} = 1,554

n_D^{20} = 1,540

D.E. = 5,15

Kp 15 mm = 154–156 °C

Um zu zeigen, wie sich die Umsetzung des Dichloräthylens ändert, wenn bei 30 °C statt bei Siedetemperatur gearbeitet wird, sei folgender Versuch beschrieben:

60 kg trans-Dichloräthylen wurden mit 600 g Benzoylperoxyd versetzt und drei Wochen auf 30 °C erwärmt. Nach einigen Tagen beginnt Ausflockung eines Niederschlages, der zum Schluß filtriert und mit Methanol ausgewaschen wird. Es wurde 1 kg ausgeflocktes, festes Polymeres erhalten. Durch Fraktionierung des Filtrates werden 43,8 kg Monomeres zurückerhalten, das zu 36 % in das cis-Isomere verwandelt ist. Durch Vakuum- bzw. Vakuumwasserdampfdestillation werden 2 kg vom Schmelzpunkt 80–85 °C erhalten. Der Rückstand ließ sich mit Methanol in 4,2 kg zähflüssiges Produkt und 1 kg weißes Pulver zerlegen, welches mit dem ausgeflockten Produkt nicht identisch ist, weil es bei 188 bis 191 °C schmilzt, während das ausgeflockte Produkt nicht schmilzt.

Wird die Peroxydmenge geändert, so ändert sich das Verhältnis von Dimerem zu höheren Polymeren nach folgender Übersicht:

Peroxydmenge	Verhältnis von Dimerem zu höheren Polymeren
1%	4 : 3
2%	1 : 1
5%	9 : 10

Von dem uns hier besonders interessierenden polymerisationschemischen Standpunkt aus ist es von Bedeutung, daß bei der Polymerisation ungesättigter Halogenverbindungen ein polymerhomologes Gemisch erhalten wird, das in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer unterschiedliche Zusammensetzung zeigt. Dies steht im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen bei Polymerisationsreaktionen. Folgendes wurde festgestellt:

Bei vierzehntägiger Polymerisationszeit des Dichloräthylens wurde eine Gesamtausbeute von 45 % an Polymerisationsprodukten erhalten, darunter etwa 30 % Dimeres. Bei vierwöchiger Polymerisationszeit war die Gesamtausbeute 50 %, und zwar waren jetzt nur 10 % dimer, 6 % trimer, 6 % tetra- und pentamer, 6 % hexamer und höher, soweit die Produkte noch flüssig sind, und 3 % festes Polymerisat. Aus diesem Versuchsergebnis ergab sich, daß das zunächst nach vierzehn Tagen in einer Menge von 30 % entstandene Dimere weiter reagiert hatte, so daß es nach vier Wochen nur in einer Menge von 10 % vorhanden war. Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsverlaufes wurde in einem Versuch von vornherein dimeres Dichloräthylen zugegeben und vier Wochen auf 60–80 °C erhitzt. Angewandt wurden je 100 g Monomeres und Dimeres. Erhalten wurden:

bei normalem Druck abdestilliert	71 g Monomeres
bei 15 mm Druck und 80–85 °C	95 g Dimeres
bei 15 mm Druck und 140–160 °C	18,4 g Trimeres
Rückstand	5,5 g

Bei diesem Versuch ist also die Menge an Dimerem fast konstant geblieben, doch hat sich Trimeres in etwas höherer Ausbeute gebildet als ohne Zusatz von Dimerem. Auch hieraus ergibt sich die aktive Beteiligung des Dimeren am Polymerisationsprozeß.

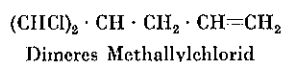
Im Hinblick auf den langsamen Verlauf der Dichloräthylenpolymerisation nach der Methode des Blockpolymerisationsverfahrens war es naheliegend, eine Beschleunigung durch Anwendung des bekanntlich im allgemeinen rascher verlaufenden Emulsionspolymerisationsverfahrens zu versuchen. Damit sind wir aber nicht zum Ziel gekommen. Auch tertiäre Amine ergaben nicht die erhoffte Beschleunigung, sie wirkten im Gegenteil hemmend. Eine Redoxkatalyse wurde nicht versucht.

Trichloräthylen zeigt unter gleichen Bedingungen geringere Polymerisationsneigung und gibt als Hauptreaktionsprodukt das Dimere. Aus Mischungen von Dichloräthylen und Trichloräthylen lassen sich Mischpolymerisate herstellen.

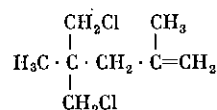
Durch dieses Polymerisationsverfahren ist eine große Zahl neuer Verbindungen zugänglich geworden, ohne daß es bisher zu einer technischen Entwicklung gekommen wäre. Wenn man die Hochpolymeren mit Wachs vermischt, so erhält man Produkte, die einen hohen Schmelzpunkt und geringe Entflammbarkeit besitzen. Wenn Mischungen der hochpolymeren Dichloräthylenprodukte mit chlorierten Naphtalinen, Nibrenwachs,

Haftax und Halowachs hergestellt werden, so erhält man knethbare Mischungen.

Nach Hinterlegung von Patentanmeldungen zeigte es sich, daß auch die *Dr. A. Wacker GmbH.* in München als eine der Herstellerfirmen der fraglichen Monomeren sich kurz vor uns mit dieser Peroxydpolymerisation beschäftigt hatte. Diese Arbeiten waren aber beschränkt auf die Anwendung von Druck und kürzere Reaktionszeiten, so daß praktisch nur das Dimere erhalten wurde. Bei dem von uns bevorzugten drucklosen Arbeiten ließen sich weitergehende Ergebnisse erzielen. Danach ist das Dimere nur das Hauptreaktionsprodukt in einem Gemisch von polymerhomologen Verbindungen, das auch feste Polymerisate enthält. Aus der Reihe unserer Polymerisationsarbeiten seien noch die Versuche über Allylchlorid und vor allem Methallylchlorid herausgegriffen. Die Lichtpolymerisation von Allylchlorid war seinerzeit bekannt. Wir stellen fest, daß Methallylchlorid schon bei längerem Stehen im Zimmer in beachtlichem Ausmaß polymerisiert. Weiter stellten wir fest, daß beide Verbindungen mit Peroxyden polymerisiert werden können. Allylchlorid gibt hierbei unter Druck überwiegend die dimere Verbindung, ohne Druck unter Hinnahme einer mehrwöchigen Polymerisationsdauer vorzugsweise höherpolymere Produkte. Das dimere Allylchlorid ist wahrscheinlich ein 3,3-Bischlormethyl-1-butan gemäß der Konstitution des dimeren Methallylchlorids.



Das Methallylchlorid gibt beim Arbeiten ohne Druck nahe dem Siedepunkt des Monomeren in mehreren Tagen fast nur Dimere bei einer Ausbeute von etwa 35%⁶. Im Gegensatz zum Dichloräthylen konnte Methallylchlorid in wäßriger Emulsion schon in wenigen Stunden mit gleicher Ausbeute polymerisiert werden. Bleitetraäthyl war nach unseren Versuchen dabei ohne Wirkung. Neuerdings haben die Amerikaner WILZBACH, MAYO und VAN METER unsere Arbeiten weitergeführt. Bei kombinierter Anwendung von Bleitetraäthyl und Licht erhielten sie Ausbeuten von 79% an dimerem Methallylchlorid, dessen Konstitution sie als die eines 2-Methyl-4,4-bischlormethyl-1-penten



Dimeres Methallylchlorid

ermittelten. Diese Formel ergab sich als eine von den vorhandenen acht Möglichkeiten aus der Unverseifbarkeit mit Piperidin, alkoholischer Silvernitratlösung und alkoholischer Lauge, so daß das Chlor in Vinyl- oder Neopentylbindung vorliegt. Durch Ozonisieren in Ameisensäure wurde kein Chlorion gefunden und die Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$ erhalten. Carbonylabkömmlinge und

Jodoformbildung zeigten, daß ein Methylketon vorliegt. Die Isopropenylgruppe war damit als Struktureinheit des Dimeren festgelegt, und die Trägheit der Chloratome war nur durch Neopentylbindung zu erklären. So blieb nur obige Formel. Ein weiterer Beweis: Das Dimere oder sein Ozonisierungsprodukt gaben mit rauchender Salpetersäure bei 80° eine kristalline Säure mit der Äquivalenzzahl 171. Diese Säure gab mit überschüssiger Lauge zwei Chlorionen. Das Hydrolyseprodukt war Dihydroxypivalinsäure. Es liegt also eine Dichlorneopentylgruppe vor⁷. Die Dimerisation des Methallylchlorids kommt also wie beim Dichloräthylen darauf hinaus, daß sich ein Molekül in den Chlorrest und einen organischen Rest spaltet und daß dann die Spaltstücke sich an ein zweites Molekül Methallylchlorid anlagern. Diese Anlagerung kann hier in zweierlei Weise erfolgen. Tatsächlich erfolgt sie entgegen der MARKOWNIKOWschen Regel für die Anlagerung von Halogenwasserstoff an ungesättigte Verbindungen. Auch hier liegt also der Peroxydeffekt vor⁸. Der Chlorrest lagert sich somit an das Kohlenstoffatom an, welches mit den meisten Wasserstoffatomen versehen ist.

Das dimere Methallylchlorid läßt sich nach unseren weiteren Feststellungen unter Verwendung anorganischer Halogenverbindungen als Katalysatoren, wie sie für FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen bekannt sind, erneut dimerisieren, so daß das tetramere Methallylchlorid erhalten wird. Diese Polymerisation verläuft bei Anwendung von BF_3 praktisch quantitativ.

Das tetramere Methallylchlorid ist eine hochsiedende Flüssigkeit, die bei 4 mm Hg bei etwa 205–207° siedet und ein spezifisches Gewicht von 1,131 bei 20°C besitzt gegen 1,0622 für das Dimere und 0,933 für das monomere Methallylchlorid. Beim Übergang von Monomerem zu Dimerem tritt also eine Volumverminderung von 12,2% ein, und beim Übergang von Dimerem zum Tetrameren eine solche von 6,07%. Bei diesen beiden Polymerisationsprodukten ist somit das Produkt aus Molekulargewicht und Volumverminderung praktisch konstant. Es ist anzunehmen, daß das Tetramere eine dem Dimeren völlig entsprechende Konstitution besitzt.

Das neu vorgelegte Versuchsmaterial zeigt, daß unter Arbeitsbedingungen, die für die Polymerisation als Vereinigung gleicher oder artgleicher Moleküle unter Valenzausgleich zweier oder mehrerer Doppelbindungen kennzeichnend sind, je nach den Polymerisationsbedingungen und der Natur des Monomeren die verschiedensten Ergebnisse erhalten werden können. Dabei ist bekannt, daß vorzugsweise Hochpolymere erhalten werden können, die frei von Dimeren, Trimeren usw. sind, wie dies beim Lichtpolymerisat des Acrylsäuremethylesters und vieler anderer der Fall ist. Bei der Polymerisation des Acrylsäuremethylesters mit Natriummethylat entstehen

⁷ K. E. WILZBACH, F. R. MAYO, R. VAN METER, J. Amer. Chem. Soc. 70, 4069–72 (1948).

⁸ Vgl. W. BAUER, U.S. Pat. 1 540 748 (Äthylendihalogenide) vom 26. April 1922.

⁶ W. BAUER und F. GÖTZ, U.S. Pat. 2 338 893.

aber nicht nur die bisher beschriebenen niederen Polymeren, sondern auch mittlere und höhere Polymere. Demzufolge bilden sich polymerhomologe Mischungen, die Dimere und Trimere enthalten. Soweit Dimerisation usw. erfolgt, ist der Vorgang der Atomverschiebung im allgemeinen eine zwangsläufige Folge, der keine Veranlassung geben sollte, von Kondensation zu sprechen und dadurch Verwirrung hervorzurufen. Wenn der Acrylester mit Peroxyd andere Reaktionsprodukte liefert als mit Natriummethylat und Schwefelsäure, so liegt im ersten Fall eine Radikalkettenpolymerisation und im zweiten Fall eine Ionenkettenpolymerisation vor. Es kann wegen des Unterschiedes im zweiten Fall nicht von einer Kondensation gesprochen werden. Weiter wurde gezeigt, daß im Fall der ungesättigten halogenhaltigen Verbindung von der Art des symmetrischen Dichloräthylens niedere Polymere entstehen, die *stufenweise* höherpolymerisiert werden können. Gemeinsames müßte getrennt werden, wollte man den Vorgang im Fall des Dichloräthylens im Sinne der dritten Definition als Kondensation bezeichnen. Denn Dichloräthylen wird als ungesättigte Verbindung mit einer Doppelbindung mit Peroxyd als Beschleuniger in gleicher Weise behandelt wie Acrylsäureester. Andererseits gibt Acrylsäureester bei Anwendung von Natriummethylat in Verbindung mit Schwefelsäure ein ähnliches polymerhomologes Gemisch, wie wir es im Fall des Dichloräthylens mit Peroxyd be-

schleuniger erhalten. Die Entstehung eines polymerhomologen Gemisches ist aber nicht kennzeichnend für den Begriff der Polymerisation. Sie wird zwar meist beobachtet.

Wir haben jedoch auch Ausnahmen kennengelernt – wie die Entstehung des dimeren symmetrischen Dichloräthylens unter Druck und erhöhter Temperatur und vor allem die fast quantitative Bildung des tetrameren Methallylchlorids aus dem Dimeren mittels BF_3 .

So definieren wir also folgendermaßen: *Die Polymerisation ist eine Vereinigung gleicher oder gleichartiger Moleküle, die unter Valenzausgleich zweier oder mehrerer Doppelbindungen vor sich geht.*

Nach dieser Definition sprechen wir von einer *Aldolpolymerisation* trotz der skeptischen Betrachtung von SCHLENK und hoffen, daß diese Bezeichnung sich schließlich durchsetzt. Denn, wenn obige Betrachtungen richtig sind, so ist der Begriff der Aldolkondensation überaltert, und eine junge Generation von Chemikern wird ihn fallen lassen. Sie wird die Kondensation nach der ersten Definition festlegen und sie dadurch wesentlich von der Polymerisation unterscheiden.

Die beschriebenen Versuche mögen nicht allein zur Klärung von Begriffen, sondern auch zur Kenntnis der synthetischen Möglichkeiten beitragen. Viele neue Substanzen sind zugänglich, und die Frage ihres Einsatzes dürfte eines Tages ihre Lösung finden.