

Die Bedeutung der alkalimetallorganischen Verbindungen für die Synthese.

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER.

Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

(Fortsetzung u. Schluß aus Heft 28, S. 460.)

V. Reaktionen zwischen alkaliorganischen Verbindungen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Dieses Gebiet ist in den letzten Jahren vom Verfasser zusammen mit mehreren Mitarbeitern ausführlich bearbeitet worden.

Diese Untersuchungen sind für die synthetische organische Chemie aus zwei Gründen wichtig geworden. Sie haben zur Kenntnis einer neuen, für Alkaliverbindungen spezifischen Additionsreaktion geführt, der Anlagerung von Alkalialkylen an C=C-Doppelbindungen, und sie haben zweitens gezeigt, daß ein empirisch gefundener moderner technisch-synthetischer Prozeß, die Polymerisation der Butadiene durch Natrium, nichts anderes als eine „metallorganische“ Synthese größten Ausmaßes ist.

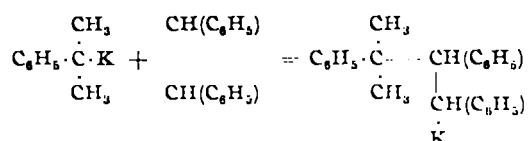
Zwischen beiden Befunden bestehen sehr nahe Zusammenhänge. Die Polymerisation der Butadiene durch Alkalimetall, mit deren Hilfe heute auf der Grundlage des Butadiens selbst ein hochwertiger synthetischer Kautschuk gewonnen wird, ist zu einer Zeit (1910) gefunden worden, als über die Chemie der Alkalialkyle noch sehr wenig bekannt war. Immerhin stellte man schon recht frühzeitig fest, daß auch Alkalialkyle polymerisierende Wirkung ausüben. Wenn dann später der Verfasser feststellen konnte, daß Lösungen metallorganischer Verbindungen wie Stilbendilithium — $C_6H_5 \cdot CH(Li) \cdot CH(Li) \cdot C_6H_5$ — oder Triphenylmethylnatrium beim Eingießen in flüssiges Butadien Polymerisation unter explosionsartigen Erscheinungen verursachen, so war es erlaubt, im Falle der Polymerisation durch Natriummetall ein *Schlenksches* Additionsprodukt — $Na \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot Na$ — von Natrium an Butadien als eigentlichen Reaktionserreger anzunehmen. Bei der Heftigkeit der Polymerisation in den erwähnten Fällen war die Annahme plausibel, daß bereits nicht nachweisbare Spuren des Addukts genügen, um die vollständige Polymerisation herbeizuführen. Es war eine theoretisch interessante und — im Hinblick auf mögliche spätere Auswirkungen — vielleicht auch praktisch wichtige Aufgabe, den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären. Den Mechanismus einer Polymerisation aufklären heißt, den Weg ausfindig zu machen, auf dem einzelne kleine Moleküle des Ausgangsmaterials bis zu Gebilden von erheblicher Molekulargröße wachsen. Bestimmte Vorstellungen von der Art dieser „Wachstumsreaktionen“ kann man sich nur bei wenigen Polymerisationen machen. Für die Mehrzahl der Fälle scheint eine allgemeine Überlegung zuzutreffen, die als das Prinzip der „Energiekette“ bezeichnet sei. Irgendwo innerhalb des Systems wird durch eine sog. Startreaktion, z. B. durch die spontane Zersetzung eines beigemischten Peroxyds, die Energie frei, die zur Aktivierung eines Moleküls (z. B. eines Butadiens, Styrols oder dgl.) dient. Dies kann sich jetzt mit dem nächsten Molekül verbinden. Die Aktivierungsenergie wird hierbei übertragen, so daß anschließend auch das 2., 3. und alle weiteren Moleküle addiert werden können. So läuft die „Energiekette“ sehr rasch durch einige hundert oder tausend Moleküle hindurch, bis sie schließlich durch irgendeinen Sekundärprozeß zum Stillstand kommt.

Charakteristisch für derartige Reaktionen ist ihre große *Schnelligkeit*, d. h. die energieliefernden Startreaktionen können u. U. nur selten eintreten, und daher kann der Gesamtprozeß längere Zeit erfordern. Die einzelne

Kette selbst aber läuft, ohne daß Zwischenprodukte nachweisbar wären, bis zu ihrem durch die äußeren Bedingungen gegebenen Ende ab.

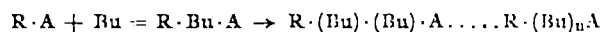
Wenn auch sicherlich viele Polymerisationen diesem Typ angehören, so bietet die ganze Vorstellung der Energiekette in ihrer Abstraktheit dem Synthetiker doch wenig Angriffspunkte zur rationellen experimentellen Arbeit. Auch die durch Alkalimetalle bzw. -alkyle angeregte Polymerisation schien auf einer „Energiekette“ zu beruhen, da sie bei flüchtiger Betrachtung die genannten Kriterien — raschen Verlauf und Fehlen von Zwischenprodukten — aufwies.

Den Anstoß zur Entwicklung einer anderen, rein „chemischen“ Theorie dieser Polymerisation gab die Zufallsentdeckung von Ziegler und Bühr²²⁾, daß sich Phenylisopropylkalium äußerst rasch und glatt an Stilben addiert:

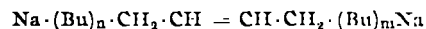


Hiermit war zum ersten Male gezeigt, daß sich Alkali-alkyle auch an C=C-Doppelbindungen addieren können. Diese Reaktion ist sehr spezifisch, da keine organische Verbindung irgendeines anderen Metalls dieser Addition fähig ist.

Es war naheliegend, die in Rede stehende Polymerisation des Butadiens jetzt als eine fortgesetzte „metallorganische“ Synthese aufzufassen. Geht man von einem fertigen Alkalialkyl ($R \cdot A$, A = Alkalimetall) aus, so wäre die erste Reaktionsphase die Bildung eines Additionsprodukts, das dann, da es selbst Alkalialkyl ist, sukzessive weitere Butadiene addiert:



Ist, wie in der technischen Polymerisation, nur Natriummetall zugegen, so würde sich primär $Na \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot Na$ bilden, und dieses würde dann durch stufenweise Addition von Butadien an den Enden schließlich zu hochmolekularen Natriumverbindungen der allgemeinen Form

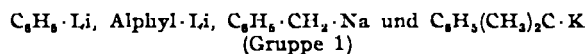


führen. Dieser einfachen Vorstellung haben sich tatsächlich alle dem Verfasser bisher bekanntgewordenen bei der Alkalipolymerisation auftretenden Erscheinungen unterordnen lassen, allerdings erst nach umfangreichen Experimentalarbeiten.

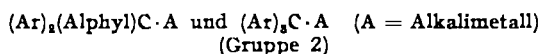
Bei aller gedanklichen Einfachheit dieser Theorie war es zunächst nicht recht verständlich, warum die Polymerisierbarkeit durch Alkalimetalle und Alkalialkyle auf einige wenige ungesättigte Substanzen beschränkt ist. Außer den Butadienen zeigt sie von bekannteren Substanzen nur noch das Styrol. Das oben entwickelte Schema würde sich ja schließlich auf dem Papier auf jeden ungesättigten Kohlenwasserstoff übertragen lassen. Die Antwort auf diese Frage ergab sich aus einem systematischen Studium der Reaktionen zwischen Alkalialkylen und un-

²²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 253 [1928]; hier auch Literatur zum Polymerisationsprozeß.

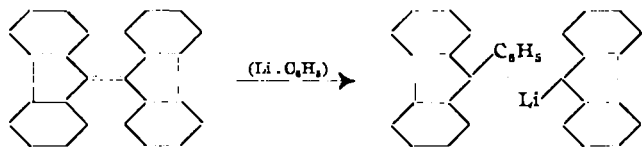
gesättigten Kohlenwasserstoffen²³). Dabei wurde festgestellt, daß die neu gefundene Addition bei weitem nicht so allgemeingültig ist, wie etwa die Anlagerung metallorganischer Verbindungen an CO-Gruppen. Lediglich Kohlenwasserstoffe mit mindestens 2 Doppelbindungen in konjugierter Stellung, weiter auch gewisse phenylierte Äthylene und aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Anthracen) können organische Alkaliverbindungen addieren. Dabei hängt der Eintritt der Reaktion auch noch stark von der Konstitution der Metallverbindung ab. Wählt man als Prüfsubstanzen etwa die beiden Diphenyläthylene (Stilben und asym. Produkt) so lassen sich



mit steigender Leichtigkeit addieren. Dagegen bleibt die Reaktion im Falle der Verwendung von Substanzen des Typs



vollständig aus. Stärker phenylierte Kohlenwasserstoffe wie Tri- und Tetraphenyläthylen addieren auch die Alkaliverbindungen der ersten Gruppe nicht, es sei denn, daß ihre Doppelbindung durch Fluorenringschlüsse weiter aktiviert ist. So addiert sich Lithiumphenyl rasch und glatt an Dibiphenyläthylen²⁴).



Addition tritt dagegen wieder ein mit den hochaktiven Kohlenwasserstoffen Butadien und Styrol, worüber weiter unten noch ausführlicher zu reden sein wird.

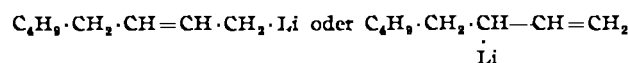
Zu dieser Mannigfaltigkeit kommt noch hinzu, daß sich ähnlich gebaute Substanzen keineswegs auch immer ähnlich verhalten. So sind, wie der Vergleich der oben gegebenen Formeln ohne weiteres lehrt, die Kaliumatome im Phenylisopropylkalium und in seinem Additionsprodukt an Stilben sehr ähnlich gebunden (jedem ist nur ein Phenyl benachbart), trotzdem addiert die erste Substanz Stilben, die zweite nicht. Dies ist der Grund für die Tatsache, daß überschüssiges Stilben mit Phenylisopropylkalium nicht unter Polymerisation reagiert.

Polymerisation kann somit offenbar nur dann eintreten, wenn der ungesättigte Kohlenwasserstoff sich sowohl an die zugesetzte Metallverbindung als auch an sämtliche Additionsprodukte zu addieren vermag, und bei richtiger Würdigung der dargelegten Verhältnisse kann man gut verstehen, daß die Polymerisierbarkeit durch Alkalimetalle und Alkaliälyle eine sehr spezifische Reaktion ganz bestimmter ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist.

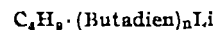
Zur Prüfung der dargelegten Polymerisationstheorie haben Ziegler, Kleiner, Dersch und Wolltham²⁵) gewisse Alkaliverbindungen — Phenylisopropylkalium, Benzyl-Lithium und Lithiumbutyl — mit wechselnden Mengen Butadien zusammengebracht und gezeigt, daß hierbei tatsächlich Additionsprodukte wechselnder Molekulargröße entstehen. Hier sei vor allem auf die besonders übersichtlichen Versuche mit Lithiumbutyl eingegangen.

Leitet man Butadien in eine ätherische Lösung von Lithiumbutyl ein, so wird das Gas unter lebhafter Wärme-

entwicklung absorbiert, und es färbt sich die zuvor farblose Lösung alsbald gelb. Dies rührt daher, daß sich Additionsprodukte der Formeln



bilden, die am selben Kohlenstoffatom ein Metall und eine Doppelbindung tragen. Solche Substanzen sind aber stets — relativ schwach — gefärbt. Entnimmt man dem Gemisch nach dem Einleiten von etwa 3 Mol Butadien eine größere Probe und zersetzt diese mit Wasser, so erhält man ein Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $\text{C}_4\text{H}_6 \cdot (\text{Butadien})_n\text{H}$, die für jeden eingebauten Butadienrest eine Doppelbindung enthalten. Durch eine fraktionierte Destillation läßt sich leicht zeigen, daß im wesentlichen Kohlenwasserstoffe mit $n = 1$ bis 6 vorliegen. Setzt man mit der Hauptmenge der Substanz das Einleiten von Butadien fort und untersucht wieder von Zeit zu Zeit eine größere Probe, so ist leicht festzustellen, daß die niedrigmolekularen Substanzen mehr und mehr verschwinden zugunsten höher siedender Anteile. Schließlich verschwinden die destillierbaren Anteile ganz, und es werden nur noch sehr hochmolekulare harz- bis kautschukartige Körper erhalten. Es gelingt also, zu zeigen, daß die Verbindungen von höherem Molekulargewicht aus denen mit niedrigem Molekulargewicht durch fortgesetzte Fixierung von Butadien entstehen, solange man das organisch gebundene Alkali noch nicht durch eine Behandlung mit Wasser beseitigt hat. Der ursprüngliche „Polymerisationserreger“, das Lithiumbutyl, verschwindet bereits, wie sich leicht zeigen läßt, bald nach Beginn des Versuchs völlig aus der Lösung, in der dann nur noch Lithiumverbindungen der allgemeinen Formel



vorhanden sind, die, wie die Experimente klar erweisen, am reaktionsfähigen „metallorganischen“ Ende ein Butadien nach dem anderen fixieren. Die Versuche vertragen auch Unterbrechungen. Man kann — bei Luftausschluß — das Einleiten des Butadiens nach längerer Zeit fortsetzen und findet gleichwohl, daß die Lösung sofort wieder begierig Butadien fixiert.

Durch diese Versuche ist die Möglichkeit einer Polymerisation des Butadiens auf dem Wege der fortgesetzten „metallorganischen“ Synthese sicher bewiesen. Es war aber zu prüfen, ob solche Prozesse bei Gegenwart von Alkalimetallen und -älylen wirklich ganz allgemein nach diesem Schema verlaufen. Erst wenn dieser Nachweis gelang, war man berechtigt, die Gültigkeit der Theorie auch für die äußeren Bedingungen der technischen Polymerisation zu folgern.

Es ließen sich zwei Einwände gegen die Allgemeingültigkeit der Vorstellung machen:

1. Der Nachweis der sukzessiven Addition des Butadiens gelingt mit einigen besonderen Alkaliälylen, von denen einige oben genannt sind. In anderen Fällen kann man eine starke polymerisierende Wirkung der Alkaliverbindungen auf Butadiene feststellen, ohne daß sich eine Addition des Butadiens an den Polymerisationserreger, ja überhaupt eine merkliche Veränderung des Metallälyls nachweisen ließe. Im Falle der Vermischung des tief roten Phenylisopropylkaliums mit Butadien verschwindet die Kaliumverbindung sofort, da die Farbe in ein helles Orange umschlägt, das den Additionsprodukten eigentümlich ist. Geht man aber von einer gleichfalls tief roten Lösung von Triphenylmethyl-Natrium aus, so bleibt dessen Farbe selbst bei größerem Butadienüberschuß bestehen, das Butadien wird rasch polymerisiert, die Alkaliverbindung aber praktisch nicht verändert. Hier scheint eine im Mechanismus unklare,

²³) Ziegler, Crössmann, Kleiner, O. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 478, 1 [1929].

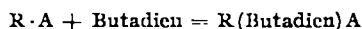
²⁴) Ziegler u. W. Schäfer, ebenda 511, 101 [1934].

²⁵) Ebenda 478, 57 [1929]; 511, 1 [1934].

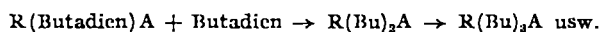
durch Triphenylmethylnatrium katalysierte Polymerisation vorzuliegen. Mußte man aber in diesem Falle die Möglichkeit einer „Katalyse“ zugeben, so hatte man auch für den technischen Prozeß mit einer solchen theoretisch unklaren Wirkung der Polymerisationserreger zu rechnen.

2. Es waren zunächst nur Experimente zur Frage der Polymerisation durch Alkalialkyle beigebracht worden. Es war daher darauf hinzuwirken, den Nachweis der primären Additionsprodukte der Alkalimetalle an die Butadiene vom Typ $A \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot A$ zu führen, um die gedankliche Verknüpfung der beiden möglichen Polymerisationsarten auch experimentell sicherzustellen.

Die Erledigung des ersten Einwandes ergibt sich, wenn man folgendes bedenkt: Der Polymerisationsprozeß setzt sich zusammen aus zwei Gruppen von Reaktionen, der „Startreaktion“

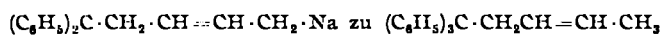


und den „Folge“- (Wachstums-) Reaktionen:



Die einzelnen Teilprozesse der Folgereaktionen werden Geschwindigkeiten ähnlicher Größenordnung haben, da das Metall am Ende des Moleküls unabhängig von dessen Größe stets gleichartig gebunden ist. Die Geschwindigkeit der Startreaktion hängt aber stark von der Wahl des Restes R ab. Wählt man, wie im Falle des Triphenylmethylnatriums, eine Substanz, von der man aus anderen Erfahrungen weiß, daß sie viel reaktionsträger ist als etwa Phenylisopropylkalium oder Lithiumbutyl, so kann der Fall eintreten, daß die Folgereaktionen viel schneller sind als die Startreaktion. Dann wird aber das Butadien bereits von der ersten Spur der entstandenen wesentlich reaktionsfähigeren Verbindung $R \cdot \text{Bu} \cdot A$ rasch restlos fixiert, ehe es zu einem wesentlichen Verbrauch am zugesetzten Polymerisationserreger kommen kann.

Daß diese Verhältnisse im Falle der durch $(C_6H_5)_3C \cdot Na$ „katalysierten“ Polymerisation wirklich so liegen, konnte durch verschiedene Versuchsserien bewiesen werden, die alle darauf hinausliefen, die reaktionsfähigen ersten Additionsprodukte vom Typ $R \cdot \text{Bu} \cdot A$ durch Zugabe geeigneter Reagenzien aus dem Reaktionsgemisch abzufangen und dadurch den Gesamtverlauf der Reaktion in eine andere Richtung zu lenken. Am durchsichtigsten verlief ein Versuch (Ziegler u. Jakob²⁹⁾, bei dem man äquivalente Mengen von Butadien, Triphenylmethylnatrium und Diäthylamin zusammenmischte. Das Amin reagiert nicht mit der Natriumverbindung, wie gesondert gezeigt wurde. Es setzt sich aber ungemein rasch mit dem viel reaktionsfähigeren, weil ganz anders gebundenen, Natrium des Additionsprodukts



und $Na \cdot N(C_2H_5)_2$ um. Dadurch wird die Fixierung des Butadiens an der besonders reaktionsfähigen Stelle $\dots=CH \cdot CH_2Na$ verhindert, und damit wird der Reaktionsverlauf völlig von der „katalysierten“ Polymerisation zur glatten und stöchiometrischen Addition umgelenkt. Wohl wird endgültig ein Additionsprodukt von Triphenylmethan an Butadien gefaßt, die Bildung dieser Substanz bei gleichzeitigem Entstehen von Natriumdiäthylamid ist aber für den angenommenen Reaktionsverlauf beweisend.

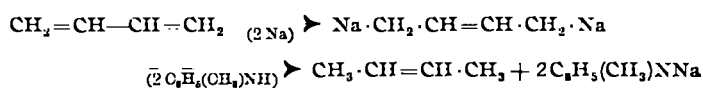
Die Beobachtung eines derartigen Versuchs lehrt auch, daß die Vereinigung des Triphenylmethylnatriums mit dem Butadien wirklich ungewöhnlich langsam verläuft. Denn die Abfangreaktion geht ungemein schnell vor sich,

²⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 511, 52 [1934]. — Das hier verwandte Dicyclohexylamin läßt sich durch Diäthylamin ersetzen.

und deshalb muß hier die Gesamtgeschwindigkeit der Umsetzung mit der Geschwindigkeit der ersten Addition der Natriumverbindung an das Butadien identisch sein. Am Tempo des Verschwindens der roten Farbe des Triphenylmethylnatriums kann man nun leicht erkennen, daß die Reaktion in etwa 24 h vollendet ist. Da die zum Nachweis der Zwischenprodukte der Polymerisation verwandten Metallverbindungen sich in wenigen Sekunden an Butadien addieren, und da ferner die Geschwindigkeit der „Wachstumsreaktionen“ von der gleichen Größenordnung ist, so wird das besondere Verhalten des Triphenylmethylnatriums im Sinne der oben gegebenen Überlegung völlig klar. Eine wirkliche „Katalyse“ des Polymerisationsprozesses durch Alkaliverbindungen ist nicht nachweisbar. Auch die scheinbar „katalysierten“ Prozesse ordnen sich dem Prinzip der „metallorganischen“ Synthese unter.

Es blieben dann nur noch die ersten Einwirkungsprodukte der Alkalimetalle auf die Butadiene, die oben geforderten *Schlenkschen* Addukte vom Typ $A \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot A$, nachzuweisen, um auch die Polymerisation durch Alkalimetalle widerspruchlos in das System der theoretischen Vorstellungen einzufügen. Unter den Bedingungen der Technik — Reaktion zwischen festem Natrium und flüssigem Butadien — kann ein solcher Nachweis nie gelingen, da die Reaktion an der Oberfläche des Natriums natürlich nur langsam fortschreitet, die Wachstumsreaktion aber in der homogenen Lösung die primären Additionsprodukte mit der aus den beschriebenen Modellversuchen bekanntgewordenen hohen Geschwindigkeit weiter verändert. Es kann daher nur ein winziger Bruchteil des Butadiens wirklich mit dem Natrium in Kontakt kommen. Die Hauptmenge ist, ehe es zu einer solchen Berührung kommen kann, längst in den langen Ketten der hochmolekularen Natriumverbindungen fixiert.

Man kann sich aber wieder durch ein „Abfangverfahren“ helfen, das hier zweckmäßig darin besteht, daß man zum Gemisch von Butadien und Natrium noch Methylanilin zugibt²⁷⁾. Unter den Versuchsbedingungen reagiert das Amin nicht mit dem Metall. Wenn sich trotzdem schnell und glatt Natriummethylanilin bildet, und zwar genau 2 Moleküle für jedes Butadien, so kann dies nur aus einem Reaktionsprodukt des Butadiens mit dem Natrium entstehen. Der Gesamtvorgang ist:

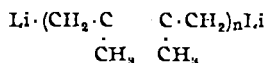


Wieder greift das Amin so frühzeitig und so rasch in den Prozeß ein, daß es zu einem Weiterwachsen des Dinatriumbutadiens garnicht kommt. Dieses wird vielmehr in Form des Dimethyläthylens + 2 Natriummethylanilin stabilisiert.

Es ist aber auch noch ein direkterer Beweis für die Natur des ersten Reaktionsproduktes erbracht worden²⁷⁾. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Geschwindigkeitsverhältnisse der verschiedenen Teilreaktionen bei der Kombination 2,3-Dimethyl-butadien + Lithium für den Nachweis des ersten Additionsproduktes viel günstiger liegen als im Falle der technisch besonders wichtigen Reaktion zwischen Natrium und Butadien. Dies beruht darauf, daß, nach einer Feststellung von *Schlenk*, sich ganz allgemein Lithiummetall an ungesättigte Substanzen rascher addiert als Natriummetall, während bei den Metallverbindungen die Verhältnisse umgekehrt liegen. Dazu kommt noch, daß die Addition von Lithiumalkylen an

²⁷⁾ Ziegler, Jakob, Wollhan u. Wenz, Liebigs Ann. Chem. 511, 64 ff. [1934].

Dimethylbutadien wesentlich langsamer erfolgt als an Butadien. Die Bildung des primären Metalladditionsprodukts ist also stark beschleunigt, die „Wachstumsreaktionen“ sind gegenüber den in der Technik üblichen Bedingungen gleichsam zeitlupenartig verzögert. Das hat zur Folge, daß beim Schütteln von Dimethylbutadien in Äther mit Lithium ganz erhebliche Mengen organisch gebundenen Lithiums in Lösung gehen — etwa 50% der für 2 Lithiumatome berechneten Menge — und daß man unter den entstehenden ziemlich niedrig molekularen Substanzen der allgemeinen Formel



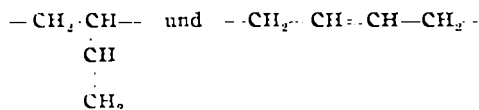
ohne jede Schwierigkeit auch das primäre Produkt mit $n=1$ nachweisen kann. Trennt man dann vom Metall ab und versetzt mit weiterem Dimethylbutadien, so verschwinden sämtliche niedrig molekularen Lithiumverbindungen nach einiger Zeit, sie gehen durch die hier sehr gut zu verfolgenden „Wachstumsreaktionen“ im gleichen Tempo in Produkte von höherem Molekulargewicht über, in dem das Dimethylbutadien allmählich aus der Lösung verschwindet. Hier hat man also die Modellreaktion für die Bildung des Natriumkautschuks, bei der infolge besonders günstiger Umstände sich alle Einzelphasen des Polymerisationsschemas auch verwirklichen lassen.

Man kann hiernach heute mit Sicherheit behaupten, daß die besprochene Polymerisationsreaktion, die man schon wesentlich länger kennt, als es eine speziellere Chemie der alkalimetallorganischen Verbindungen gibt, das erste Beispiel einer besonders wirksamen Ausnutzung solcher Verbindungen zu synthetischen Zwecken ist.

Soweit dem Verfasser bis heute bekannt ist, lassen sich alle bei der Herstellung des Natriumkautschuks zu beobachtenden Erscheinungen dieser Vorstellung unterordnen. Dahin gehört z. B. die der Polymerisation vorausgehende Inkubationszeit, die sich durch die Aufzehrung reaktionsfähiger Verunreinigungen durch die metallorganischen Produkte erklärt. Dahin gehört auch die Empfindlichkeit der Polymerisation gegen gewisse Beimengungen des Butadiens. Die Kinetik der Polymerisation des Butadiens durch Natrium ist neuerdings von zwei russischen Forschern (*Abkin* und *Medvedev*²⁸⁾) ausführlich studiert worden. Alle ihre Ergebnisse befinden sich in bester Übereinstimmung mit den hier referierten Auffassungen.

Eine bisher offen gelassene Frage ist lediglich das Problem der Konstitution der Polymerisate. Hierüber hat sich durch größtenteils noch unveröffentlichte Experimentalarbeiten des Verfassers (zusammen mit *Grimm*) an relativ niedrig molekularen Modellkörpern bisher etwa das Folgende feststellen lassen:

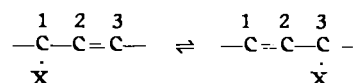
In den Molekülen der Polymerisate kommen Butadienreste sowohl in 1,2- als auch in 1,4-Stellung eingebaut vor, d. h. wir müssen uns die Moleküle in wahlloser Folge aus Stücken von der Form



aufgebaut denken. Das Mengenverhältnis der 1,2- und der 1,4-Butadienreste läßt sich in starkem Maße durch die äußeren Versuchsbedingungen beeinflussen. Beim Arbeiten in Benzol ist z. B. die 1,2-Addition stark bevorzugt, in Äther ist daneben in stärkerem Maße auch die 1,4-Addition nachweisbar. Sehr langsames Zufügen des Butadiens, damit geringe Butadienkonzentration im Reaktionsgemisch und dementsprechend verlangsamtes Wachstum der Mole-

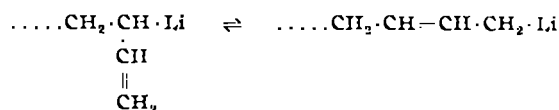
küle begünstigt die 1,2-Addition, rasche Zugabe, d. h. hohe Butadienkonzentration und rasches Wachstum, führt zu vermehrtem Einbau der Butadiene in 1,4. Dies gilt für Versuche mit Lithiumalkylen als Polymerisationserregern. Angesichts dieser Erfahrungen ist zurzeit eine Voraussage der Verhältnisse bei natriumhaltigen Reaktionsgemischen unter den Bedingungen der technischen Verfahren noch nicht ratsam, man sieht aber schon jetzt, wie das Ergebnis grundsätzlich etwa aussehen wird.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß in den einzelnen Teilreaktionen der Polymerisation eine Erscheinung eine Rolle spielt, die in die verschiedensten Gebiete der organischen Chemie hineingreift, die sog. Allyltautomerie. Man versteht darunter bekanntlich die Erscheinung, daß in einem ungesättigten System von 3 Kohlenstoffatomen häufig Umlagerungen unter Verschiebung von Substituenten und Doppelbindung möglich sind im Sinne der beiden Formeln:



die immer dann merkbar werden, wenn diese Gruppierung unsymmetrisch eingebaut ist.

Für die reaktionsfähigen Enden der Butadienpolymeren sind zwei in dieser Art verschiedene Formeln möglich



Die links geschriebene Substanz baut bei der Fixierung des nächsten Butadiens ihr eigenes Endstück endgültig in 1,2 ein, die rechts geschriebene tut dasselbe in 1,4. Spontane Verschiebungen des Mengenverhältnisses dieser Produkte durch Umlagerungen sind offenbar möglich, deren Ausmaß aber von der Gesamtlebensdauer abhängt, die dem einzelnen reaktionsfähigen Molekülende zwischen Entstehen und Vergehen durch Addition des nächsten Butadiens zukommt. Der Einfluß des Reaktionsmediums auf die Art der Polymerisation wäre als Lösungsmittel-einfluß auf die Lage des Gleichgewichts zwischen beiden Formen und auf die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umwandlung zu deuten.

Überblickt man das Gesamtgebiet der Beziehungen zwischen alkalimetallorganischen Verbindungen und synthetischer Chemie, so kommt man nicht um die Feststellung herum, daß sich diese Beziehungen in relativ kurzer Zeit sehr vielseitig entwickelt haben. Dabei ist, wegen der leichten Zugänglichkeit aller Typen von Substanzen, die Rolle der Verbindungen des Lithiums einstweilen noch dominierend, wenn auch bereits sehr bemerkenswerte Ansätze in Richtung auf eine stärkere Entwicklung der Verbindungen der übrigen Alkalimetalle zu verzeichnen sind. Es ist bei dieser Sachlage interessant, darauf hinzuweisen, daß die Voraussetzungen für diese spezifisch organisch-chemischen Arbeiten in metallurgischen Laboratorien (Metallgesellschaft) und in den Prüfständen der metallverarbeitenden Industrie geschaffen worden sind. Wenn das metallische Lithium heute nicht mehr eine Kostbarkeit der Präparatenfirmen, sondern ein wohlfeiler und leicht erhältlicher metallischer Rohstoff ist, so verdankt man dies der Auffindung der veredelnden Wirkung geringfügiger Lithiumbeimengungen zu gewissen Schwermetallen (Lagermetalle!) und der damit zusammenhängenden Ausarbeitung rationeller Gewinnungsmethoden; ein besonders schönes Beispiel der gegenseitigen Befruchtung zweier scheinbar weitabliegender Teilgebiete eines Fachs. [A.66.]

²⁸⁾ Trans. Faraday Soc. 32, 286 [1936].