

E. Adler und B. Stenemur⁵) haben durch Entzug von Bromwasserstoff (mit Natriumhydrogencarbonat) aus p-Hydroxybenzylbromiden (IV) dieselben optischen Erscheinungen wahrgenommen, wie sie uns jetzt bei der enzymatischen Dehydrierung des Coniferylalkohols begegnen sind. Die Absorptionsbande unseres Chinonmethid-Gemisches hat dieselbe Form und Lage wie die des Chinonmethids IXc, Abb. 3 der Abhandlung von Adler und Stenemur.

Eingegangen am 19. November 1958 [Z 704]

- ¹⁾ K. Freudenberg u. F. Niedercorn, Chem. Ber. 91, 591 [1958]; K. Freudenberg, Vorträge, Japan. Agrikulturchem. Ges. 1958; K. Freudenberg, Vorabdruck 8. Sympos. II, IV. Internat. Kongreß f. Biochem. Wien 1958. — ²⁾ K. Freudenberg u. H. Schlüter, Chem. Ber. 88, 617 [1955]. — ³⁾ K. Freudenberg, J. M. Harkin, M. Reichert u. T. Fukuzumi, Chem. Ber. 91, 581 [1958]. — ⁴⁾ Th. Zincke u. O. Hahn, Liebigs Ann. Chem. 329, 1 [1903]. Die Bromierung des Isoeugenols erfordert die doppelte Menge Brom, wie die Autoren angeben. — ⁵⁾ E. Adler u. B. Stenemur, Chem. Ber. 89, 291 [1956]; E. Adler, Vorabdruck 10, Sympos. II, IV. Internat. Kongreß f. Biochem., Wien 1958.

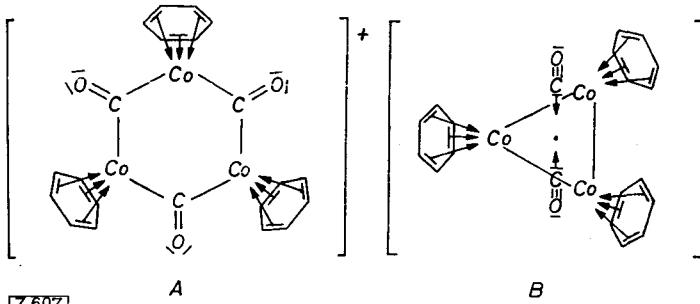
Ein dreikerniges Kobalt-kohlenoxyd-benzol-kation

Von Prof. Dr. E. O. FISCHER und Dr. O. BECKER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität und
Anorganisch-chemisches Laboratorium der T.H. München

Durch dreistündige Umsetzung von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ mit Benzol bei 60–70 °C unter N_2 in Anwesenheit von katalytisch wirkendem AlCl_3 ¹⁾ und nachfolgende Zersetzung mit CH_3OH und H_2O erhielten wir eine braunrote, auch im alkalischen Bereich beständige wässrige Lösung, aus der nach Filtration und Ausschütteln mit Petroläther schwerlösliches Perchlorat, Reineckeat und Pikrat fällbar waren²⁾. Für das nach Lösen in Aceton und Wiederausfällen mit H_2O in dunkelbraunen, nahezu schwarzen Kristallen anfallende Pikrat ergab die Analyse: Co 25,34%; C 44,56%; H 3,39%; N 6,14%.

Wir fassen die wasserlösliche neue Komplexverbindung als dreikerniges, einwertiges Kation²⁾ auf, für welches die Strukturen A oder B zu diskutieren sind; die Analyse spricht für B.



[Z 697]

Wir nehmen daher an, daß ein kationischer Co-Komplex vorliegt, dessen Struktur dem kürzlich von uns gefundenen ungeladenen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ ³⁾ gleicht: die drei Co-Atome bilden ein Dreieck, das oberhalb und unterhalb seiner Ebene je einen zentrisch gebundenen CO-Liganden trägt. Die drei Sechsringe sind über alle π -Elektronen an die Co-Atome gebunden.

Eingegangen am 10. November 1958 [Z 697]

- ¹⁾ E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 10b, 665 [1955]. — ²⁾ O. Beckert, Dissert. T.H. München 1957. — ³⁾ E. O. Fischer u. C. Palm, Chem. Ber. 91, 1725 [1958].

Komplexpolymerisiertes Isopren und Styrol

Komplexpolymerisation II¹⁾

Von Dr. Hj. SINN, Civ.-Ing. C. LUND BORG
und Dr. K. KIRCHNER

Institut für Chemische Technologie der T.H. München

Ein Teil der als Anionopolymerisation angesehenen Polymerisationsreaktionen der Diolefine ist vermutlich dem Komplextyp zuzuordnen¹⁾. Wir versuchten zu zeigen, daß eine stereospezifische Polymerisation auch in homogener Phase möglich ist²⁾. Als Katalysatoren benutzten wir aus Quecksilberalkylen dargestellte und mehrfach umkristallisierte Lithiumalkyle, die in Benzol löslich und mit einer me... CH_2 ...me-Gruppierung assoziiert sind³⁾.

Die Polymerisation von Isopren mit Lithiumalkylen findet in Benzol entgegen Angaben von Hsieh und Tobolsky⁴⁾ in homogener Phase statt. Wir haben bis zu einem Gewichtsverhält-

nis Monomeres/Benzol = $2/5$ gearbeitet. Mit n-Heptan als Lösungsmittel dagegen wird das System mit steigendem Umsatz heterogen⁴⁾. Die in Benzol zwischen 0 und 40 °C mit Lithiumalkyl-Konzentrationen von 0,01 Mol/Mol Isopren erhaltenen Polymeren enthalten keine 1,2-Verknüpfung, etwa 8% 3,4-Verknüpfungen und über 90% 1,4-Verknüpfungen. Das cis/trans-Verhältnis hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Lithiumalkoholat in Mengen bis zu 25% des Alkyls erhöht den trans-Gehalt. Nach Diem, Tucker und Gibbs⁵⁾, die vermutlich ebenfalls homogen, jedoch mit extrem kleinen Katalysatorkonzentrationen arbeiteten, sind Polymere mit weitgehend („largely“) 1,4-cis-Struktur zu erhalten.

Die Tabelle 1 zeigt die nunmehr zu erhaltenden Polymerisatarten:

	Strukturanteile in %					Polymerisationstyp			Ref.
	1,2	3,4	1,4	cis	trans	Phase	Lsg.-Mitt.	Typ	
a)	0	8	92	92	—	heterog.	KWst.	Li	⁴⁾
	0	8	ca. 90	90	—	heterog.	KWst.	Ziegler	⁷⁾
b)	0	8	ca. 90	—	90	heterog.	KWst.	Ziegler	⁷⁾
c)	—	wenig	viel	viel	—	homog.	Benzol	Li	⁵⁾
d)	1	8	90	40*)	50	homog.	Benzol	Li	Verff.
e)	1	8	90	50*)	40	homog.	Benzol	Li	Verff.
f)	30	70	0	—	—	homog.	Äther	anionisch	⁴⁾
g)	3,4	6,1	90	0	90	—	—	kationisch	⁸⁾
h)	5	5	90	5–20	Rest	Emuls.	Wasser	radik.	⁸⁾
i)	5	5	90	25	65	Block	radik.	Alfin	⁸⁾
j)	5	25	70	5	65	heterog.	—	—	—

Tabelle 1

Die strukturell vergleichbaren und verwandten Polymerisatarten a mit e ordnen wir dem Komplextyp zu

*) Auswertung der IR-Spektren s. ⁸⁾

Danach unterscheidet sich die homogene Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln deutlich von der in polaren Lösungsmitteln (vgl. c, d, e mit f). Für polare Lösungsmittel mag ein „anionischer Mechanismus“ zutreffen. In unpolaren Lösungsmitteln lassen sich die Ergebnisse kaum anders als durch den von uns vorgeschlagenen Komplexmechanismus verstehen. Nach der Struktur der Polymeren stehen auch die heterogenen Systeme (a und b) in enger Beziehung zu den unpolaren homogenen Systemen (c, d, e) und heben sich ebenfalls deutlich von den polaren anionischen Systemen (f) ab, entsprechend der vorgetragenen Auffassung¹⁾.

Wir konnten auch Styrol in homogener Benzol-Lösung mit Li-Alkyl-initiierten Styrol-Polymerisation entsprach bei etwa 5 °C der Geschwindigkeit der thermischen bei 120 °C. Das erhaltene Polymere ist relativ niedermolekular. Die Löslichkeit in siedendem n-Heptan ist zunächst merklich und geht mit der Zeit zurück. (Nach einstündigem Kochen von 5 g Polymerisat in 250 ml n-Heptan waren 16% in Lösung, nach 48 h nur 9%). Das Pulverdiagramm weist einen kristallinen Anteil aus, der nach Aufschmelzen und raschem Abkühlen verschwindet. Der pröste Teil des Produktes ist amorph. Der kristalline Anteil weist auf einen Gehalt an taktischen Strukturen hin.

Die Mitteilung von Tobolsky⁶⁾ über die Li-initiierte Copolymerisation von Styrol und Methylmethacrylat, die ihn zu dem Schluß führt, daß die Li-Systeme weder kationisch, noch anionisch, noch radikalisch sein können, unterstützt gleichfalls unsere Vorstellung von der Komplexpolymerisation.

Wir dürfen danken: Herrn Prof. Dr. F. Patat für Anregung und stete Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium (H. S.), den Farbwerken Hoechst für ein Studienstipendium (C. L.). Die Röntgenspektren wurden von Dr. Röder (Institut für Mineralogie der T.H. München), die IR-Spektren von Dr. Vohler (Institut für Anorganische Chemie der T.H. München) aufgenommen, wofür wir ebenfalls danken.

Eingegangen am 11. November 1958 [Z 699]

¹⁾ F. Patat u. Hj. Sinn, diese Ztschr. 70, 496 [1958]; vgl. a. F. Patat, Mh. Chemie 88, 560 [1957]. — ²⁾ Vgl. F. Patat, Makromolekulare Symposium Zürich, Oktober 1958. — ³⁾ E. G. Rochow, D. T. Hurd, u. R. N. Lewis: The Chemistry of Organometallic Compounds, Wiley & Sons, New York 1957. — ⁴⁾ H. Hsieh u. A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci. 25, 245 [1957]. — ⁵⁾ H. E. Diem, H. Tucker u. C. F. Gibbs, 132nd Meeting ACS, New York; vgl. a. R. S. Stearns u. L. E. Forman, Chem. Engng. News, 22. Sept. 1958, S. 52. — ⁶⁾ A. V. Tobolsky u. Mitarb., J. Polymer Sci. 31, 115 [1958]. — ⁷⁾ Phillips Petrol Co., Belg. Pat. 551851. — ⁸⁾ W. S. Richardson u. A. Sacher, J. Polymer Sci. 10, 353 [1953].