



entsteht bei dieser Reaktion Imidazol, das auf Grund seiner sehr guten Wasserlöslichkeit leicht abgetrennt und erneut zur Darstellung von I verwendet werden kann. In manchen Fällen ist es vorteilhafter, die Carbonsäure zunächst allein mit oder ohne Lösungsmittel mit I zu dem betreffenden Imidazol umzusetzen und zu dem Reaktionsgemisch erst nach Beendigung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung den gewünschten Alkohol hinzuzugeben. Die Ester-Ausbeuten liegen zwischen 70 und 90 %. Auch Ester-säureempfindlicher Carbonsäuren und Alkohole, die mit den üblichen Veresterungsverfahren nicht hergestellt werden können, lassen sich mit dieser neuen Veresterungsmethode in guten Ausbeuten erhalten.

Beispiele: Zimtsäure-äthylester: 2,96 g Zimtsäure in 25 ml trock. Tetrahydrofuran werden bei Zimmertemperatur mit 3,24 g Carbonyl-di-imidazol versetzt. Nach Beendigung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung wird nach Zusatz von 5 ml Athanol noch  $\frac{1}{2}$  h unter Rückfluß erwärmt. Der nach dem Abdampfen des Tetrahydrofurans und des überschüssigen Athanols erhaltene Rückstand wird in 100 ml Äther

aufgenommen und 3 mal mit 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert. Aus der getrockneten ätherischen Lösung isoliert man durch Destillation Zimtsäure-äthylester ( $K_{\text{p}} = 145-70^\circ\text{C}$ ) in 80 % Ausbeute.

Benzoesäure-äthylester: 2,44 g Benzoesäure werden in 10 ml Äthanol und 30 ml trock. Tetrahydrofuran gelöst und bei Zimmertemperatur mit 3,24 g Carbonyl-di-imidazol versetzt. Nach einstündigem Erwärmen wird entsprechend Benzoesäure-äthylester in 75-85 % Ausbeute erhalten.

Benzoesäure-phenylester: Zu 2,44 g Benzoesäure in 30 ml trock. Tetrahydrofuran werden bei Zimmertemperatur 3,24 g Carbonyl-di-imidazol gegeben. Nach beendeter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung wird 1,88 g Phenol zugesetzt und noch 1 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Abdampfen des Tetrahydrofurans und Waschen mit Wasser hinterbleibt nahezu reiner Benzoesäure-phenylester vom  $\text{Fp} = 70^\circ\text{C}$ . Ausbeute 85 %.

Eingegangen am 19. Februar 1959 [Z 744]

<sup>1)</sup> H. A. Staab, diese Ztschr. 68, 754 [1956]; DBP. 1 033210 vom 6. 12. 1956 (Erf. H. A. Staab); H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 75 [1957]; siehe auch Vortrag H. A. Staab, GDCh-Ortsverband Frankfurt/M. am 18. 12. 1958, diese Ztschr. 71, 164 [1959]; G. W. Anderson u. R. Paul, J. Amer. chem. Soc. 80, 4423 [1958].

## Versammlungsberichte

### Erweitertes Makromolekulares Kolloquium

5. bis 7. März 1959 in Freiburg/Brsg.

M. WEIL, P. CALLOT und A. BANDERET, Mühlhausen/Frankr.: Höhere n-Paraffine als Modellsubstanzen für Makromoleküle. Thermodynamische Messungen.

Als einfaches Modellbeispiel wurde das System n-Paraffin/Benzol untersucht. Dazu wurde die schon von Signer<sup>1)</sup> im makromolekularen Gebiet eingeführte Isotherm-Destillation verfeinert.

Ein Röhrchen in Form einer Hantel enthält in der einen Kugel eine benzolische Azobenzol-Lösung (Mol.-Gew. = 162) bestimmter Konzentration  $c$ , in der anderen eine benzolische n-Paraffin-Lösung (Mol.-Gew. = M) der Konzentration  $\gamma$ . Das Röhrchen wird auf einem Waagebalken befestigt, und es ist dann leicht zu verfolgen ob das Benzol nach der Azobenzol- oder nach der n-Paraffin-Lösung überdestilliert.

Durch Variieren von  $\gamma$  lässt sich durch Interpolation die Konzentration  $\gamma_0$  bestimmen, bei der keine Destillation mehr stattfindet.

Experimentell liegt die Hauptschwierigkeit im Erzeugen eines Temperaturgradienten im Waagekasten, der null oder mindestens konstant sein muß.

Dann gilt  $\frac{c}{162} + A_2 \cdot c^2 = \frac{\gamma_0}{M} + A_{2n} \gamma_0^2$

$A_2$  ist auf Grund kryoskopischer Messungen bekannt. Somit lassen sich sowohl M wie  $A_{2n}$  bestimmen.

Wir haben auch dieselbe Probe P III Polystyrol, über welche Meyerhoff<sup>2)</sup> ausführlich berichtete, untersucht und fanden

$M = 5440$   $A_{2n} = 1,6 \cdot 10^{-3}$   
(nach Meyerhoff ebulliometr. 4000/5000, osmot. bestentfalls 7000)

Andererseits wurden die  $A_{2n}$ -Koeffizienten für eine Anzahl von n-Paraffinen und einige Derivate bestimmt<sup>3)</sup>.

Substanz	$A_{2n}$	$A_{2n} \cdot M^2$	$A_{\text{deriv.}} - A_{\text{grund.}}$
n-C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> .....	-0,33	-1,71 · 10 <sup>6</sup>	
n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> .....	-0,36	-2,32 · 10 <sup>6</sup>	
n-C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> .....	-0,18	-1,28 · 10 <sup>6</sup>	
n-C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> .....	-0,25	-2,85 · 10 <sup>6</sup>	
n-C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> .....	-0,06	-1,57 · 10 <sup>6</sup>	
n-Δ(17/18)C <sub>26</sub> H <sub>50</sub> .....	-0,10		-0,04
n-2 Δ(9/10; 26/27)C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> .....	-0,14		2 · (-0,04)
18-Phenyl n-C <sub>26</sub> H <sub>51</sub> .....	-0,06		0
18 Cl n-C <sub>26</sub> H <sub>51</sub> .....	-0,07		-0,01

Da Benzol ein schlechtes Lösungsmittel ist, fallen alle  $A_{2n}$  stark negativ aus, was teilweise auf eine hohe positive Verdünnungswärme zurückzuführen ist.

C. BEERMANN, Frankfurt/M.-Höchst: Metallorganische Titanverbindungen als Polymerisationskatalysatoren.

Aus Mischungen von Titan-tetrachlorid mit Aluminiumalkylen, wie sie als Katalysatoren für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen nach K. Ziegler Verwendung finden, lassen sich Alkyl-titanhalogenide  $\text{RTiCl}_3$  und  $\text{R}_2\text{TiCl}_2$  isolieren. Als stabilster Stoff dieser

<sup>1)</sup> R. Signer, Liebigs Ann. Chem. 478, 246 [1930].

<sup>2)</sup> G. Meyerhoff, Z. Elektrochem. 61, 325 [1957].

<sup>3)</sup> A. Lienhart, M. Widemann u. A. Banderet, J. Polym. Sci. 23, 9 [1957].

Verbindungsklasse bildet sich das Methyl-titan-trichlorid (dunkelviolette Kristalle,  $\text{Fp} = 28,5^\circ\text{C}$ ) z. B. nach



$\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  kann aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden, wenn man  $\text{CH}_3\text{AlCl}_3$  durch Zusatz von Komplexbildnern ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$ ) schwerflüchtig macht. Die Alkyl-titan-trihalogenide zerfallen in Paraffin-Kohlenwasserstoffen langsam unter Bildung von  $\text{TiCl}_3$ ,  $\frac{1}{2}$  Mol RH und Polymeren. Ausgeschiedenes  $\text{TiCl}_3$  katalysiert die Zersetzung. Ebenso wirken aluminium-organische Verbindungen,  $\text{BF}_3$  (unter gleichzeitigem F-Alkyl-Austausch) und Licht beschleunigend.

Auch die reinen aluminium-freien Verbindungen sind in Gegenwart ihrer Zersetzungsprodukte  $\text{TiCl}_3$  bzw.  $\text{TiCl}_2$  wirksame Polymerisationskatalysatoren. Durch Zersetzung von Polymerisationsansätzen mit  $\text{D}_2\text{O}$  werden deuterium-haltige Kohlenwasserstoffe erhalten, die nach



aus Organo-titan-Verbindungen mit hochmolekularem Alkylrest entstanden sein müssen. Daraus folgt, daß das Monomere zwischen die C-Ti-Bindung des an seinem Zersetzungspunkt adsorbierten Alkyl-titanochlorides eingelagert wird. Der Doppelbindungsgehalt des Polymerisats wird durch Übertragungsreaktionen mit dem Monomeren erklärt. Das Katalysatorsystem  $\text{RTiCl}_3 + \text{TiCl}_3$  polymerisiert Äthylen zu Produkten der reduzierten Viscosität 0,4-1, während das System  $\text{R}_n\text{AlCl}_3 - \text{n}$  ( $n = 1-3$ ) +  $\text{TiCl}_3$  extrem hochviscose Polymerisate liefert.

D. BRAUN, Mainz: Darstellung und Reaktionen von Poly-p-lithiumstyrol.

Durch Jodierung von Polystyrol mit Jod und Jodsäure in Nitrobenzol nach  $5 \text{R-H} + 2 \text{J}_2 + \text{HJO}_3 \rightarrow 5 \text{R-J} + 3 \text{H}_2\text{O}$

ist es möglich, polymere Jodstyrole zu erhalten, in denen das Jod ausschließlich in p-Stellung am aromatischen Kern sitzt, wie aus UV- und IR-Untersuchungen folgt. Das Polymere enthält ca. 50 % Jod gegenüber theoretisch 55,2 % bei Monosubstitution jedes Phenyl-Restes, so daß im Durchschnitt etwa 90 % aller Polystyrol-Grundbausteine jodiert worden sind.

Dieses Poly-p-jodstyrol kann durch Umsetzung mit Butyllithium in benzolischer Lösung in der p-Stellung praktisch quantitativ metalliert werden. Die erhaltene makromolekulare metall-organische Verbindung ist sehr reaktionsfähig und kann ähnlich wie niedermolekulare lithium-organische Verbindungen mit vielen Stoffen umgesetzt werden. Dadurch sind zahlreiche Derivate des Polystyrols zugänglich, die aus den entspr. Monomeren schlecht oder gar nicht erhalten werden können. Einige Beispiele dafür werden gegeben.

Die Hydrolyse des Poly-p-lithiumstyrols führt wieder zu Polystyrol. Die viscosimetrische Verfolgung der einzelnen Stufen der Reaktionsfolge Polystyrol  $\rightarrow$  Poly-p-jodstyrol  $\rightarrow$  Poly-p-lithiumstyrol  $\rightarrow$  Polystyrol ergibt, daß bei der Jodierung nur bei den hochmolekularen Ausgangspolystyrolen ein gewisser Abbau eintritt; bei weniger hochmolekularen Polystyrolen liegt dagegen eine echt polymeranaloge Reaktion vor.