

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

72. Jahrgang · Nr. 24 · Seite 927–1006 · 21. Dezember 1960

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT «DIE CHEMIE»

Dieses Heft und seine Beiträge sind

ULRICH HABERLAND

zum 60. Geburtstag am 6. Dezember 1960 gewidmet

Die Polymerisation des Tetrahydrofuran

Von Prof. Dr. H. MEERWEIN, Dr. D. DELFS und Dr. H. MORSCHEL

Chemisches Institut der Universität Marburg und Laboratorium der Zwischenprodukte-Abteilung
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. U. Haberland zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Polymerisation des Tetrahydrofuran mit vielen Katalysatoren wird beschrieben und der Reaktionsmechanismus erörtert. Die Auslösung der Polymerisation gelingt in allen Fällen durch Bildung eines Oxonium-Ions unter Anlagerung eines Kations (H^+ , R^+ , Ac^+) an das Sauerstoff-Atom des Tetrahydrofuran unter gleichzeitigem Einbringen oder unter Bildung eines hinreichend stabilen komplexen Anions. Das Kettenwachstum verläuft stets in gleicher Weise und führt zu einem Gleichgewicht zwischen Polyätheroxoniumsalzen und dem Tetrahydrofuran. Die Kettenlänge wächst mit zunehmender Stabilität des Anions. Sie kann durch geeignete Zusätze in beliebiger Weise verändert werden.

Mit 1.2- und 1.3-Oxydo-Verbindungen entstehen echte Mischpolymerisate.

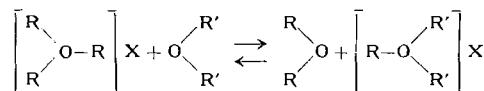
Einleitung

Nach den bisherigen Erfahrungen unterliegen nur solche Verbindungen einer echten Polymerisation, die entweder eine ungesättigte Atomgruppe oder ein gespanntes, leicht aufspaltbares Ringsystem enthalten. So lassen sich das Äthylenoxyd und andere 1.2-Oxydo-Verbindungen mit Hilfe von Katalysatoren leicht zu hochmolekularen Verbindungen polymerisieren. Demgegenüber galten die gesättigten cyclischen Äther mit fünf- und sechsgliedrigem Ringsystem als sehr beständige Verbindungen, die ebenso wie die acyclischen Äther nur durch energisch wirkende Mittel aufgespalten werden und daher zu einer echten Polymerisation nicht befähigt sind. Es war daher überraschend, als sich herausstellte, daß das Tetrahydrofuran oder Tetramethylenoxyd unter der Einwirkung von Trialkyloxoniumsalzen, schon bei tiefen Temperaturen leicht zu hochmolekularen, teils dickflüssigen, teils festen Produkten polymerisiert wird^{1,22)}. Der Mechanismus dieser Polymerisationsreaktion konnte vollständig aufgeklärt werden. Er ist nur verständlich auf Grund einer genauen Kenntnis der Eigenschaften der Trialkyloxoniumsalze.

In den Trialkyloxonium-Ionen sind die Liganden so locker an das Sauerstoffatom gebunden, daß eine der Alkylgruppen mit größter Leichtigkeit vom Sauerstoff-Atom abgelöst und auf andere nucleophile Partner übertragen wird. Die Trialkyloxoniumsalze sind daher außerordentlich wirksame Alkylierungsmittel von universeller Anwendbarkeit. Sie verhalten sich in dieser Beziehung wie freie Alkyl-Kationen. Sie alkylieren sämtliche Anionen, soweit diese

zur Bildung kovalenter Verbindungen befähigt sind. Daher sind Trialkyloxoniumsalze nur mit Anionen solcher Säuren beständig, die keine Ester bilden. Das sind in erster Linie die Halogenosäuren wie die Tetrafluoroborsäure, Hexachloroantimonsäure, Tetrachloroisen(III)-säure, Hexachlorozinn(IV)-säure usw.

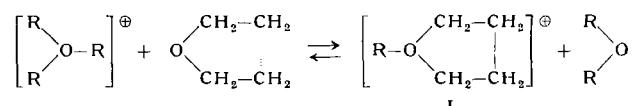
Bei der Alkylierung von Äthern mit anderen Alkylgruppen mit Hilfe von Trialkyloxoniumsalzen entstehen neue Trialkyloxoniumsalze



Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht, dessen Lage von den jeweiligen Mengenverhältnissen und der Natur der Gruppen R und R' abhängt.

Polymerisation des Tetrahydrofuran mit Trialkyloxoniumsalzen, Mechanismus der Polymerisation

Mit einer Alkylierung des Tetrahydrofuran beginnt auch dessen Polymerisation unter dem Einfluß von Trialkyloxoniumsalzen:



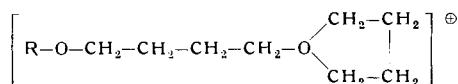
In dem entstehenden Oxonium-Ion I ist nicht nur die Bindung zwischen dem Sauerstoff-Atom und der angelagerten Gruppe R stark gelockert, sondern auch diejenige zwischen dem Sauerstoff-Atom und den CH_2 -Gruppen des

¹⁾ DRP. 741478 [1939], I.G.-Farbenindustrie A.-G., Erf. H. Meerwein; E. Battenberg, Dissert., Marburg 1940.

Tetrahydrofuran-Ringes. Es kann sich daher nucleophilen Partnern gegenüber nicht nur verhalten wie das angelagerte Alkylkation R^+ , sondern auch wie das unter Aufspaltung des Ringes entstehende Kation



Als solches kann es sich an ein zweites Tetrahydrofuran-Molekül addieren, wobei ein neues Oxonium-Ion

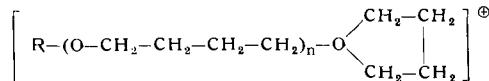


entsteht, das entweder die Reaktionen des Ausgangsions oder die eines neuen unter Aufspaltung des Tetrahydrofuran-Ringes gebildeten Kations



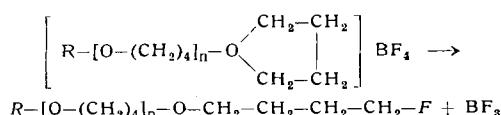
zeigt.

Beide Reaktionsweisen sind möglich. Bei Anwesenheit eines großen Tetrahydrofuran-Überschusses und auf Grund der wenn auch geringen Ringspannung im Tetrahydrofuran²⁾ tritt jedoch die zweite Reaktionsschicht in den Vordergrund. Das neue Alkylkation reagiert mit weiteren Tetrahydrofuran-Molekülen in der geschilderten Weise und es entsteht schließlich ein Polyäther-oxonium-Ion der Formel



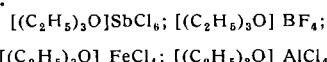
Die geschilderte Polymerisationsreaktion ist demnach an das Oxonium-Ion gebunden. Es handelt sich also um eine Kationen-Kettenpolymerisation.

Der Kettenabbruch des Oxonium-Ions kann entweder durch Einfangen eines im Reaktionsmedium enthaltenen nicht komplexen Anions oder in überwiegendem Maße durch einen Zerfall des naturgemäß nicht vollkommen stabilen Halogenosäure-Anions erfolgen, wobei das frei werdende Metall- oder Nichtmetallhaloid von überschüssigem Tetrahydrofuran als Ätherat gebunden wird, z. B.:



Das entstehende Polymerisationsgemisch enthält also eine polymerhomologe Reihe von Polymerisationsprodukten, die z. T. als Oxonium-Kationen vorliegen, zum andern Teil infolge des Kettenabbruchs an den Enden der Kette das aus den Trialkyloxoniumsalzen stammende Halogenalkyl gebunden enthalten. Die als Katalysator verwendeten Trialkyloxoniumsalze werden daher z. T. im Verlaufe der Polymerisation verbraucht, was durch die Abnahme an hydrolysierbarem Halogen bestätigt wird. Die Möglichkeit unbehindert zu wachsen, bzw. die Kettenlänge der verschiedenen Polymerisatanteile ist also in erster Linie abhängig von der Stabilität des Halogenosäure-Anions.

Wir haben das Tetrahydrofuran unter Verwendung der folgenden, früher beschriebenen³⁾ Trialkyloxoniumsalze polymerisiert:

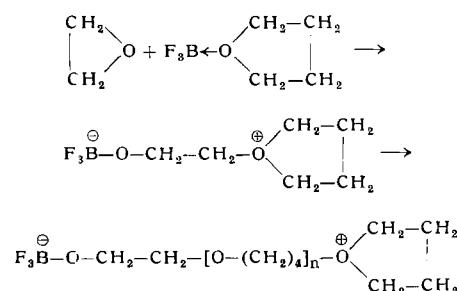


²⁾ Das Vorliegen einer Ringspannung im Tetrahydrofuran folgt einmal aus der bei der Polymerisation auftretenden beträchtlichen Wärmetönung, zum andern aus einem Vergleich der Aufspaltungsgeschwindigkeit des Tetrahydrofurans mit derjenigen des zweifellos spannungsfreien Tetrahydropyrans. So beträgt die Halbwertszeit für die Aufspaltung des Tetrahydrofurans durch eine 0,5 n-Bromwasserstoff-Eissigsäureanhydrid-Lösung bei 20°C nur 7 min, diejenige des Tetrahydropyrans dagegen 15,5 Tage (K. Karrenbauer, Dissert., Marburg 1948; s. auch R. L. Burwell, Chemical Rev. 54, 649 [1954]).

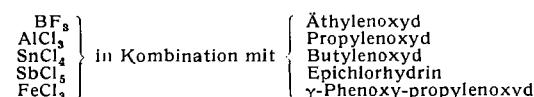
³⁾ H. Meerwein u. Mitarbb., J. prakt. Chem. (2) 147, 257 [1937]; 154, 83 [1939].

Die für die Polymerisation erforderliche Menge an Oxoniumsalz ist nur sehr gering. Sie beträgt bei den Oxoniumsalzen der Hexachloroantimonsäure und Tetrafluoroborsäure nur Bruchteile eines Mol%. Die Anionen der Tetrachloroisen- und vor allen Dingen der Tetrachloroaluminumsäure sind weniger beständig. Man verwendet daher zweckmäßig bis zu 3 Mol% an Oxoniumsalzen dieser Säuren.

Die Polymerisation des Tetrahydrofurans ist nicht an die Verwendung fertiger Trialkyloxoniumsalze gebunden, vielmehr kann man dieselben nach dem von H. Meerwein und E. Kroning⁴⁾ gefundenen Verfahren durch Umsetzung geeigneter Metall- und Nichtmetallhaloid-Ätherate mit einer ätherischen Lösung von Äthylenoxyd oder anderen 1,2-Epoxyden auch im Reaktionsmedium, d. h. in überschüssigem Tetrahydroturan entstehen lassen. Da das Tetrahydrofuran selbst ein Äther ist, läßt sich die Methode zum Zwecke der Tetrahydrofuran-Polymerisation dahingehend vereinfachen, daß man an Stelle der Ätherate die Anlagerungsverbindungen der Metall- und Nichtmetallhaloide an Tetrahydrofuran verwendet. In diesem Falle bewirken wahrscheinlich die primär entstehenden inneren Trialkyloxoniumsalze⁵⁾ die Auslösung der Polymerisation, z. B.:

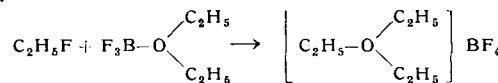


Diese Polymerisationsmethode ist sehr vielseitig anwendbar. Geeignete Komponenten sind z. B.



Die Ausführung der Polymerisation geschieht in diesen Fällen in der Weise, daß man zu der Auflösung des Metall- oder Nichtmetallhaloids (1–2 Mol%) in Tetrahydroturan die äquivalente Menge des betreffenden 1,2-Epoxyds hinzusetzt. Fast sofort setzt die Polymerisation ein, erkennbar an der auftretenden Wärmetönung und der zunehmenden Viscosität der Lösung.

Trialkyloxoniumsalze entstehen ferner durch Anlagerung von Halogenalkylen an die Ätherate einiger Metall- und Nichtmetallhaloide, wie $SbCl_5$, BF_3 , $FeCl_3$ und $AlCl_3$ ³⁾, z. B.:

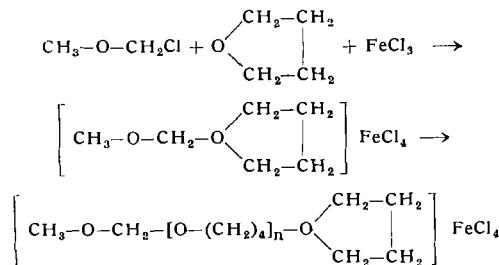


Die Reaktion verläuft bei den einfachen Alkyhaloiden zu langsam, als daß sich darauf ein praktisch brauchbares Verfahren zur Polymerisation des Tetrahydrofurans aufbauen ließe. Sehr geeignet sind dagegen die α -Halogenäther wie der Monochlor-dimethyläther und das 2,3-Dichlor-tetrahydronuran sowie das Benzotrichlorid. Zusammen mit $FeCl_3$ oder $AlCl_3$ bewirken sie eine glatte Polymerisation des Tetrahydrofurans⁵⁾.

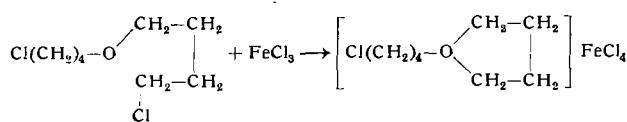
⁴⁾ H. Meerwein u. Mitarbb., J. prakt. Chem. (2) 147, 257 [1937]; E. Kroning, Dissert., Marburg 1936.

⁵⁾ D.R.P. 914435 [1940], I.G.-Farbenindustrie A.-G., Erf. H. Morschel, W. Schulte u. D. Delfs.

Der Polymerisationsverlauf kann in diesen Fällen durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben werden:



Sehr viel leichter, als die *intermolekulare* Anlagerung der Halogenalkyle an die Metall- und Nichtmetallhaloidätherate verläuft die gleiche Reaktion *intramolekular* bei den Ätheraten der γ -halogenierten Äther. So gelingt die Polymerisation des Tetrahydrofuran mit einer Mischung des 4,4'-Dichlor-di-n-butyl-äthers mit FeCl_3 , wobei zunächst das 4-Chlor-n-butyl-tetramethylenoxonium-tetrachloroferrat entsteht

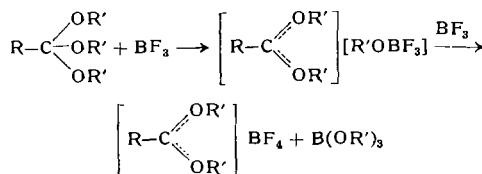


das die Polymerisation auslöst.

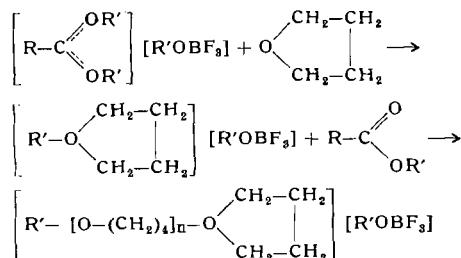
An Stelle der Halogenalkyle können auch die als Alkylierungsmittel bekannten Ester starker Sauerstoffsäuren wie die Dialkylsulfate und Arylsulfonsäureester in Gegenwart von Metall- bzw. Nichtmetallhaloiden als Polymerisationsmittel verwendet werden⁶⁾.

Polymerisation des Tetrahydrofuran mit ungesättigten tert. Oxoniumsalzen (Carboxoniumsalzen)

Den Trialkyloxoniumsalzen nahe verwandt sind die von den Carbonyl-Verbindungen abgeleiteten ungesättigten tertiären Oxoniumsalze, die sog. *tertiären Carboxoniumsalze*⁷⁾. Sie entstehen in glatter Reaktion bei der Einwirkung elektrophiler Metall- oder Nichtmetallhaloide, wie BF_3 oder SbCl_5 , auf Acetale und Orthosäureester, z. B.



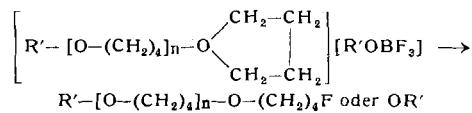
In den tertiären Carboxonium-Ionen sind die Alkylgruppen ähnlich locker an das Sauerstoff-Atom gebunden, wie in den Trialkyloxoniumsalzen. Sie sind daher, ebenso wie diese, kräftige Alkylierungsmittel und nur in Verbindung mit komplexen Anionen beständig. Die tertiären Carboxoniumsalze bewirken in gleicher Weise wie die Trialkyloxoniumsalze eine glatte Polymerisation des Tetrahydrofuran, z. B.



⁶⁾ DRP. 880489 [1943], I.G.-Farbenindustrie A.-G., Erf. H. Meerwein u. H. Morschel.

⁷⁾ H. Meerwein u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 632, 38 [1960].

Bei einem Kettenabbruch kann entweder das aus dem Metall- oder Nichtmetallhaloid stammende Halogenatom, oder die aus dem Acetal oder Orthosäureester stammende OR'-Gruppe an das Ende der Kette treten:



Ebenso wie bei der Polymerisation des Tetrahydrofuran mit Trialkyl-oxoniumsalzen ist auch bei der Verwendung der tertiären Carboxoniumsalze als Polymerisationsmittel die Isolierung der fertigen Salze nicht erforderlich, vielmehr genügt es, sie in überschüssigem Tetrahydrofuran entstehen zu lassen. Man arbeitet also in der Weise, daß man auf das Tetrahydrofuran gleichzeitig Acetale oder Orthosäureester mit geeigneten Metall- oder Nichtmetallhaloiden zur Einwirkung bringt, wobei sich BF_3 , FeCl_3 und SbCl_5 bewährt haben⁸⁾.

Verwendung anderer Polymerisationskatalysatoren⁹⁾

Die Polymerisation des Tetrahydrofuran gelingt nicht nur mit Hilfe fertiger oder nascierender Trialkyloxoniumsalze oder tertiärer Carboxoniumsalze, vielmehr gibt es eine große Zahl anderer Katalysatoren, die sämtlich nach dem gleichen Schema wirken: Erzeugung eines Oxonium-Ions durch Anlagerung eines Kations (H^+ , Ac^+) an das Sauerstoff-Atom des Tetrahydrofuran unter gleichzeitigem Einbringen oder unter Bildung eines hinreichend stabilen Komplexen Anions.

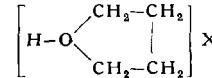
Zu derartigen Katalysatoren gehören zunächst einmal eine Reihe von komplexen anorganischen Säuren,

$[\text{ClO}_4]\text{H}$	$[\text{CISO}_3]\text{H}$	$[\text{FeCl}_4]\text{H}$
$[\text{JO}_4]\text{H}$	$[\text{HSO}_3-\text{O}-\text{SO}_3]\text{H}$	$[\text{AlCl}_4]\text{H}$
$[\text{FSO}_3]\text{H}$	$[\text{BF}_4]\text{H}$	$[\text{SbCl}_6]\text{H}_2$

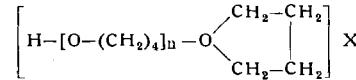
An Stelle der nichtexistenzfähigen freien Halogenosäuren verwendet man ein Gemisch äquivalenter Mengen eines Metall- oder Nichtmetallhaloids und Halogenwasserstoff.

Bemerkenswert ist, daß die Schwefelsäure auch in hohen Konzentrationen (bis zu 10 Mol %) und bei langer Reaktionsdauer nicht polymerisierend wirkt, wohl aber die Pyroschwefelsäure, deren Anion offenbar schwerer polarisierbar und stabiler ist, als das Bisulfat.

Bei der Verwendung von Säuren als Polymerisationsmittel bilden sich zunächst Dialkyl-hydroxonium-salze¹⁰⁾

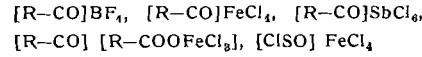


die nach dem geschilderten Polymerisationsmechanismus Polymerivate der Formel



ergeben.

Säurechloride und Säureanhydride addieren sich unter Mitwirkung elektrophiler Metall- und Nichtmetallhaloide in Form von Acyliumsalzen¹¹⁾ wie



⁸⁾ DBP.-Amm. F 30408 [1960] Farbenfabriken Bayer A.-G., Erf. H. Morschel u. W. Lohmar.

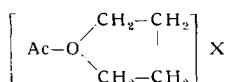
⁹⁾ D.R.P. 766208 [1939], I.G.-Farbenindustrie A.-G., Erf. H. Meerwein.

¹⁰⁾ Fr. Klages u. H. Meuresch, Chem. Ber. 85, 863 [1952]; 86, 1322 [1953]; Fr. Klages, H. Meuresch u. W. Steppich, Liebigs Ann. Chem. 592, 107 [1955].

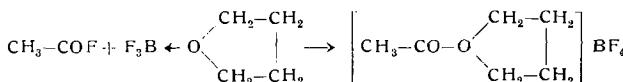
¹¹⁾ Vgl. F. Seel, Z. anorg. Chem. 250, 331 [1943]; 252, 24 [1943].

an Äther unter Bildung von Oxoniumsalzen¹²⁾. Auch Säurehaloide in Gegenwart von SO_3 ¹³⁾ sowie die gemischten Anhydride organischer Säuren mit anorganischen Säuren mit komplexem Anion verhalten sich analog. Daher sind derartige Mischungen als Katalysatoren für die Tetrahydrofuran-Polymerisation geeignet.

Von den die Polymerisation in diesem Falle einleitenden Oxoniumsalzen der allgemeinen Formel

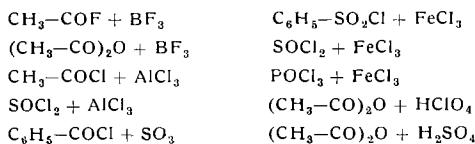


in der X das komplexe Anion des Acyliumsalzes darstellt, konnte bisher nur das Acetyl-tetramethylenoxonium-fluoroborat ($\text{Fp } 84\text{--}85^\circ\text{C}$) durch Anlagerung von Acetylfluorid an die BF_3 -Verbindung des Tetrahydrofurans erhalten werden



Es ist äußerst zerfließlich und unbeständiger als die Trialkyloxoniumsalze, aber ein guter Polymerisationskatalysator.

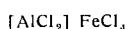
Aus der großen Zahl geeigneter Katalysatoren der oben gekennzeichneten Art seien nur einige Möglichkeiten genannt:



An die Stelle der echten Säurehaloide können im Gemisch mit elektrophilen Metall- und Nichtmetallhaloïden solche leicht hydrolysierbaren Haloide treten, die man nicht eigentlich zu den Säurehaloïden zu rechnen pflegt, weil die bei ihrer Hydrolyse entstehenden Verbindungen nicht die der Anzahl der Halogen-Atome entsprechende Anzahl von Hydroxyl-Gruppen enthalten, z. B. SCl_2 , S_2Cl_2 , PCl_3 , PCl_5 , SiCl_4 usw.

Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß auch Mischungen von zwei Metallhaloïden, von denen jedes allein keine oder nur eine sehr geringe Polymerisationskraft besitzt, ausgezeichnete Polymerisationskatalysatoren sein können. Hierbei vertritt eines die Rolle des Säurehaloïds, während das zweite die Bildung des komplexen Halogenosäure-Anions übernimmt. Geeignete Metallhaloïdmischungen sind z. B. $\text{FeCl}_3-\text{AlCl}_3$, $\text{FeCl}_3-\text{TiCl}_4$, $\text{FeCl}_3-\text{SnCl}_4$ ¹⁴⁾.

Die Existenz und Zusammensetzung der hierbei wirksamen Metallhaloïdkomplexe¹⁵⁾, z. B.



läßt sich durch eine Leitfähigkeitstitration in mit Schwefeldioxyd gesättigtem Tetrahydrofuran sowie durch Darstellung wohldefinierter Tetrahydrofuran- oder Dioxan-Einlagerungsverbindungen beweisen¹⁶⁾.

Besitzt das Anion des zur Einwirkung auf Tetrahydrofuran verwendeten Stoffes keine hinreichende Stabilität, so erfolgt, wenn überhaupt eine Reaktion eintritt, lediglich eine Aufspaltung des Tetrahydroruran-Ringes unter Bildung von Derivaten des n-Butanols oder 1,4-Butandiols. Nur in vereinzelten Fällen sind auch unter diesen Be-

¹²⁾ H. Meerwein u. H. Maier-Hüser, J. prakt. Chem. (2) 134, 62 [1932].

¹³⁾ DRP. 898518 [1943], I.G.-Farbenindustrie A.-G., Erf. H. Meerwein u. H. Morschel.

¹⁴⁾ DRP. 914437 [1940], I.G.-Farbenindustrie A.-G., Erf. H. Morschel u. D. Delfs.

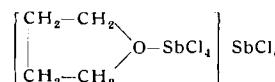
¹⁵⁾ Vgl. F. Seel u. O. Deltmer, Angew. Chem. 70, 163 [1958].

¹⁶⁾ L. Jaenicke, Dissert., Marburg 1948.

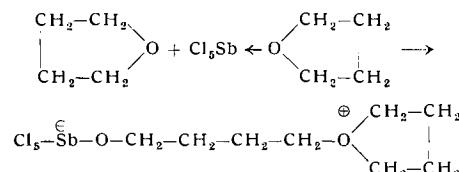
dingungen Andeutungen einer Polymerisation bemerkbar. So entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Tetrahydrofuran neben 4-Chlor-n-butanol in einer Menge von 6% der dimere Alkohol, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$ und beim zwölfstündigen Erhitzen von Tetrahydrofuran mit Acetylchlorid auf $80\text{--}90^\circ\text{C}$ neben 79% 4-Chlor-n-butylacetat 7,7% des dimeren Acetats $\text{CH}_3-\text{COO}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{Cl}$ ¹⁷⁾.

Während im allgemeinen Metall- und Nichtmetallhaloïde wie das Eisen(III)-chlorid und Borfluorid für sich allein nur eine sehr geringe Polymerisation des Tetrahydrofurans bewirken, hat sich das Antimonpentachlorid als ein ausgezeichneter Polymerisationskatalysator erwiesen, der noch in einer Konzentration bis herab zu $1/1000$ Mol% eine rasche Polymerisation des Tetrahydrofurans bewirkt.

Es bleibt unentschieden, ob seine Wirkung auf der Bildung eines Autokomplexes



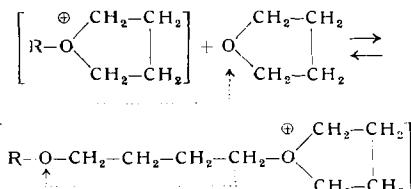
beruht¹⁸⁾, oder ob, was wahrscheinlicher ist, sich ebenso wie bei der Mitverwendung von Äthylenoxyd ein inneres Trialkyloxoniumsalz bildet



das in bekannter Weise die Polymerisation auslöst.

Umkehrung der Tetrahydrofuran-Polymerisation

Die Polymerisation des Tetrahydrofurans ist umkehrbar und führt zu einem Gleichgewicht zwischen dem Tetrahydrofuran und seinen Polymerisationsprodukten:



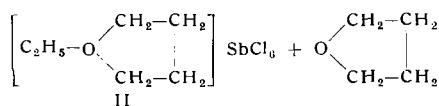
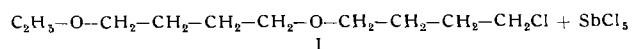
In Gegenwart eines großen Tetrahydrofuran-Überschusses verläuft die Reaktion von links nach rechts, d. h. die Polymerisation schreitet voran. Entfernt man jedoch nach beendeter Polymerisation den Tetrahydrofuran-Überschuss, z. B. durch Abdestillieren, so verläuft die Reaktion von rechts nach links, d. h. die Depolymerisation wird die bevorzugte Reaktion. Bei einer bestimmten Tetrahydrofuran-Konzentration sind Polymerisations- und Depolymerisationsgeschwindigkeit gleich groß, d. h. es besteht ein Gleichgewicht zwischen niedrigmolekularen Oxonium-Ionen, Tetrahydrofuran und höhermolekularen Oxonium-Ionen. Die Ausbildung eines derartigen Gleichgewichts ist nur dadurch möglich, daß Bildungs- und Aufspaltungs geschwindigkeit des Tetrahydrofuran-Ringes von der gleichen Größenordnung sind.

Bei Abwesenheit von Tetrahydrofuran sind polymere Oxoniumsalze in Lösung nicht beständig, vielmehr zerfallen sie sofort in Tetrahydrofuran und niedrigmolekulare Oxoniumsalze. Aus diesem Grunde ist es uns auch nicht

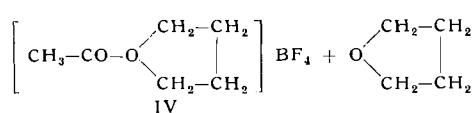
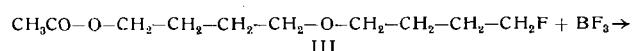
¹⁷⁾ Vgl. J. B. Cloke u. Fr. J. Pilgrim, J. Amer. chem. Soc. 61, 2667 [1939].

¹⁸⁾ Vgl. hierzu die Leitfähigkeit der SbCl_6 -Verbindung des Tetrahydrofurans in flüssigem Schwefeldioxyd, Fr. Klages u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 592, 88, 104 [1955].

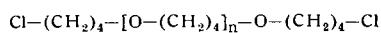
gelungen, höhermolekulare Oxoniumsalze, wie wir sie als Zwischenstufen bei der Polymerisation des Tetrahydrofurans annehmen, synthetisch aufzubauen. So erhielten wir bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf den dimeren Äther I an Stelle des dimeren Oxoniumsalzes unter gleichzeitiger Abspaltung von Tetrahydrofuran das Äthyl-tetramethylen-oxonium-hexachloroantimonat II (Fp 133 °C)



In ähnlicher Weise lieferte das dimere fluorierte Acetat III mit Borfluorid unter Abspaltung von Tetrahydrofuran das bereits erwähnte Acetyl-tetramethylen-oxonium-fluoroborat (IV)

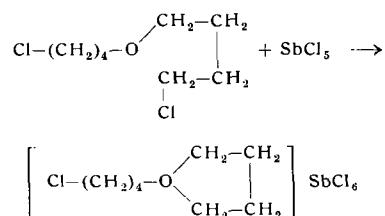


Besonders eingehend haben wir diese Umkehrung der Tetrahydrofuran-Polymerisation bei den mittels Thionylchlorid-Eisen(III)-chlorid entstehenden Dichloriden der allgemeinen Formel



untersucht¹⁹⁾.

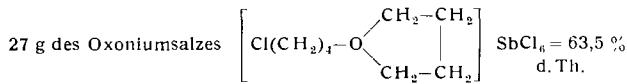
Das aus dem Anfangsglied dieser Reihe, dem 4,4'-Dichlor-di-n-butyläther und Antimonpentachlorid entstehende 4-Chlor-n-butyl-tetramethylen-oxonium-hexachloroantimonat (Fp 69 °C)



zeichnet sich durch eine besonders große Kristallisationsfreudigkeit und seine Schwerlöslichkeit in Methylenechlorid aus. Versetzt man irgendeinen Vertreter der polymerhomologen Dichloride in Methylenchlorid-Lösung unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit 1 bis 2 Mol Antimonpentachlorid, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Oxoniumsalz kristallinisch ab. Höhermolekulare Oxoniumsalze haben wir in keinem Falle isolieren können. Dagegen erhält man beim Aufarbeiten der Methylenchlorid-Lösung als Zerfallsprodukte dieser nicht faßbaren Oxoniumsalze eine Reihe der niedrigermolekularen Dichloride. Wir haben derartige Depolymerisationsversuche mit dem trimeren und tetrameren Dichlorid und einem solchen vom Durchschnittspolymerisationsgrad 15 (berechnet aus dem Chlor-Gehalt 6,35%) durchgeführt. Das Ergebnis des zuletzt genannten Depolymerisationsversuchs sei mitgeteilt. Aus 100 g Polymerat und 54 g Antimonpentachlorid wurden die folgenden Produkte erhalten²⁰⁾:

¹⁹⁾ H. Rausch, Dissert., Marburg 1947.

²⁰⁾ Die Zahlen entstammen zwei verschiedenen Ansätzen, von denen der eine zur Isolierung des Oxoniumsalzes in Methylenchlorid, der zweite zur Isolierung des Tetrahydrofuran in Äthylchlorid-Lösung ausgeführt wurde.

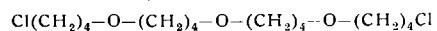


53 g Tetrahydrofuran = 65 % d. Th.

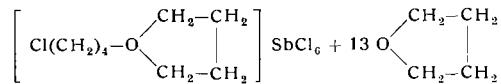
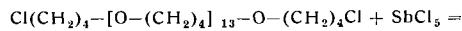
17 g 4,4'-Dichlordibutyläther $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$.

23 g trimeres Dichlorid, $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$,

5,2 g tetrameres Dichlorid,



Hierbei sind die Ausbeuten an Oxoniumsalz und Tetrahydrofuran auf Grund der Gleichung

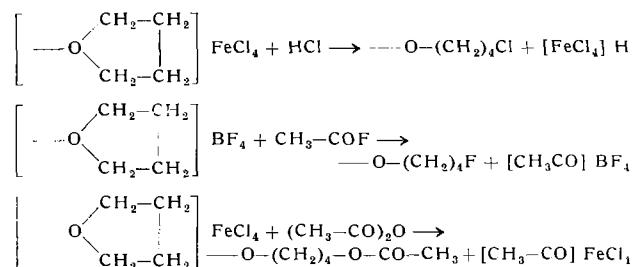


berechnet.

Das Gleichgewicht zwischen Tetrahydrofuran und dessen Polymerisationsprodukten liegt bei etwa 70% Polymerat. Höhere Ausbeuten an Polymerisationsprodukten werden nur erhalten, wenn sich dieselben in fester Form aus dem Reaktionsgemisch ausscheiden.

Polymerisationen unter Zusatz von Abbruch- bzw. Abbaukomponenten

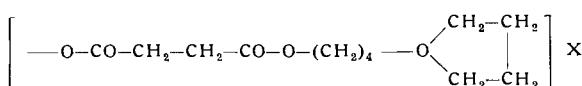
Die vorstehenden Ausführungen über den Mechanismus der Tetrahydrofuran-Polymerisation lassen erkennen, daß die Länge der Polymerisationsketten in erster Linie von der Stabilität des Anions abhängt. Es gelingt daher leicht, die Polymerisationsketten abzubrechen und neue Polymerisationsketten zu bilden, wenn man der Reaktionsmischung von vorneherein Verbindungen hinzusetzt, die mit den polymeren Oxonium-Ionen unter Bildung kovalenter Verbindungen reagieren und zugleich mit den komplexen Anionen neue Katalysatoren erzeugen, die die Bildung neuer Polymerisationsketten auslösen. Derartige Verbindungen sind die Halogenwasserstoffe, Säurehaloide, Säureanhydride und Verbindungen mit beweglichen Halogen-Atomen wie die α -Halogenäther. Folgende Reaktionsgleichungen mögen diese Vorgänge veranschaulichen:



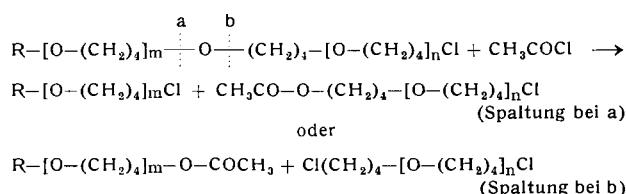
Praktisch arbeitet man in der Weise, daß man bei der Polymerisation des Tetrahydrofurans von Anfang an das Metall- oder Nichtmetallhaloid nicht mit äquivalenten Mengen Halogenwasserstoff, Acylhaloid oder Säureanhydrid, sondern mit einem Überschuß dieser als „Abbruchkomponente“ wirkenden Produkte verwendet. Besonders bewährte Kombinationen sind: BF_3 mit überschüssigem Acetylfluorid; AlCl_3 bzw. FeCl_3 mit überschüssigem Thionylchlorid, Acetylchlorid oder Monochlordinmethylether; HClO_4 mit überschüssigem Essigsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid.

Auf diese Weise erhält man Polymerate, welche an Stelle langer Polymerisationsketten die mehrfache Zahl kleinerer Moleküle enthalten. Die Methode ist also zur Darstellung niedermolekularer Polymerate geeignet. Bei Verwendung bifunktioneller Verbindungen, wie

Bernsteinsäureanhydrid, erhält man jedoch nochmolekulare Polymerisate, die die Bernsteinsäure als Ester eingebaut enthalten:



Bei diesen mit einem Überschuß an Säurehaloid bzw. Säureanhydrid vorgenommenen Polymerisationen beobachtet man vielfach, daß die Molekulargewichte der Polymerisate mit der Zeit stark sinken, wenn die eigentliche Polymerisation bereits beendet ist. Die zunächst festen oder stark viscosen Reaktionsprodukte werden wieder dünnflüssiger. Das ist z. B. beim Arbeiten mit dem Tetrachloroferrat-Ion der Fall. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß die Polymerisate Polyäther darstellen, die durch die Abbruchkomponente in Gegenwart der verwendeten Katalysatoren in langsamter Reaktion in bekannter Weise an der Äther-Brücke, und zwar an beliebiger Stelle gespalten werden, z. B.:



Wenn man den Polymerisationsansatz nach genügend langer Zeit aufarbeitet, ist die „Abbruch- bzw. Abbaukomponente“ völlig verbraucht. Man hat es also in der Hand durch die Menge dieser Komponente die Anzahl der Polymerisatmoleküle, also ihr mittleres Molekulargewicht vorauszubestimmen. Die Menge der zweiten Katalysatorkomponente, z. B. des Metallhaloids ist nur noch ausschlaggebend für die Polymerisationsgeschwindigkeit. Ein Beispiel möge diese Verhältnisse veranschaulichen:

Ein Polymerisationsansatz (Zimmertemperatur) enthielt 2,5 Mol% FeCl₃ und 12 Mol% SOCl₂. Das mittlere Molekulargewicht wurde aus dem Chlor-Gehalt der entstehenden Dichloride berechnet. Die Untersuchung des Ansatzes zu verschiedenen Zeiten ergab folgendes:

Reaktionsdauer	Ausb. Polymerisat in g aus 100 g Reaktionsmischg.	Chlor in %	Mittl. Molgew. ber. aus Chlor-Geh.
1,5 h	34,0	2,7	2630
6,0 h	44,2	3,0	2340
22,0 h	52,0	9,9	714
3 Tage	60,4	14,3	498
5 Tage	64,5	16,3	437

Bei diesem Versuch ist das gefundene Molekulargewicht 437 nach fünf Tagen in guter Übereinstimmung mit dem bei völligem Verbrauch des Thionylchlorids berechneten Molekulargewicht von 478. Die Tatsache, daß das gefundene Molekulargewicht 9% niedriger ist als das theoretisch berechnete zeigt, daß ein Teil des aufgenommenen Chlors aus dem Eisenchlorid stammt, letzteres also gleichfalls an der Spaltung der fertigen Polymerisationsketten teilgenommen hat.

Es ist selbstverständlich, daß man den geschilderten, im Verlaufe der Polymerisation eintretenden Abbau durch Säurehaloide und Säureanhydride auch nach beendeter Polymerisation und sogar an den fertigen isolierten Polymerisaten vornehmen kann²¹⁾. Er führt selbst bei großen

²¹⁾ DRP. 914436 [1940], I.G.-Farbenindustrie A.-G., Erf. H. Morschel u. D. Delfs.

Überschüssen an abbauendem Agens nur in sehr untergeordnetem Maße zu funktionellen Derivaten des 1,4-Butandiols. Offenbar ist die Äther-Gruppe der niederen Polymerisate (dimer und trimer) wesentlich schwerer angreifbar, als bei den höhermolekularen Produkten.

Mischpolymerisation des Tetrahydrofuran mit anderen cyclischen Äthern²²⁾

Man wird ohne weiteres annehmen dürfen, daß die Polymerisation des Äthylenoxyds und anderer 1,2-Oxydo-Verbindungen unter dem Einfluß saurer Katalysatoren nach dem gleichen Mechanismus verläuft, wie diejenige des Tetrahydrofuran²³⁾.

So lassen sich Tetrahydrofuran und 1,2-Oxydo-Verbindungen in Mischung polymerisieren, wenn man diese der beim Tetrahydrofuran erprobten Polymerisationsmethode unterwirft²⁴⁾. Diese Polymerisation gelingt am glattesten, wenn man als Anion ein vom Borfluorid, Eisen(III)-chlorid oder Antimonpentachlorid abgeleitetes Halogenosäure-Anion wählt. Andere Halogenosäure-Anionen, wie z. B. die vom Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid abgeleiteten, sind gegenüber 1,2-Oxydo-Verbindungen nicht beständig. Sie gehen unter Aufspaltung des Epoxyd-Ringes in Derivate des Äthylenglykohydins über. Andere Polymerisationsmittel, wie Chlorsulfonsäure reagieren in anderer Weise mit den 1,2-Oxydo-Verbindungen. Die Mischpolymerisation kann bei höherem Anteil an Äthylenoxyd heftig verlaufen. Die Substitutionsprodukte und Homologen des Äthylenoxyds reagieren träge.

Zur Herstellung der Mischpolymerisate hat sich am besten eine kontinuierliche Arbeitsweise bewährt, bei der man z. B. das Äthergemisch in einen Katalysator enthaltendes Reaktionsgemisch in einem Überlaufgefäß bei 20 bis 60 °C einlaufen läßt.

Da die Polymerisation des Äthylenoxyds viel leichter verläuft als diejenige des Tetrahydrofuran, gelingt eine Mischpolymerisation auch mit Hilfe solcher Katalysatoren, deren Wirksamkeit für die Polymerisation des Tetrahydrofuran nicht ausreicht. Hierher gehören z. B. die Bleicherden und andere saure Aluminiumsilicate sowie Iso- und Heteropolysäuren²⁵⁾, ferner die aus den Alkoholen und Borfluorid entstehenden Komplexverbindungen der Formel [RO-BF₃]H²⁶⁾. Das aus dem Äthylenoxyd gebildete Oxoium-Ion übernimmt hierbei die Auslösung der Polymerisation, an der dann auch das Tetrahydrofuran teilnimmt.

Die Mischpolymerisationsprodukte sind mit größter Wahrscheinlichkeit „echte Mischpolymerisate“, bei denen also in jedem Molekül die Elemente des Tetrahydrofuran und der zugesetzten 1,2-Oxydo-Verbindung enthalten sind. Bei den Tetrahydrofuran-Äthylenoxyd-Mischpolymerisaten lassen sich z. B. keine Fraktionen größerer Wasserlöslichkeit gewinnen, wie es der Fall sein müßte, wenn das Äthylenoxyd für sich allein polymerisiert worden wäre.

Bei der Herstellung der Mischpolymerisate wurden bisher keine Anhaltspunkte dafür gefunden, daß die Polymerisation bei einem Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht aufhört. Das ist verständlich, da infolge der

²²⁾ Eine Zusammenfassung der bis 1944 auf dem Gebiet der Tetrahydrofuran-Polymerisation und Mischpolymerisation gesammelten Erfahrungen, s. F.P. 898269 [1944], I.G.-Farbenindustrie A.-G.

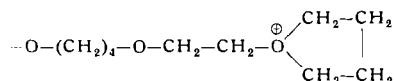
²³⁾ Vgl. D. J. Worsfold u. A. M. Eastham, J. Amer. chem. Soc. 79, 897, 900 [1957].

²⁴⁾ DRP. 914438 [1938], I.G.-Farbenindustrie A.-G., Erf. H. Meerwein, H. Morschel u. D. Delfs.

²⁵⁾ DBP. 1045662 [1957], Farbenfabriken Bayer A.-G., Erf. G. Scriba u. W. Graulich.

²⁶⁾ H. Meerwein u. W. Pannwitz, J. prakt. Chem. (2) 141, 123 [1934]; DBP.-Anm. F 30408 [1960], Farbenfabriken Bayer A.-G., Erf. H. Morschel u. W. Lohmar.

geringen Bildungstendenz von Oxonium-Ionen mit dreigliedrigem Ring²⁷⁾ die Polymerisate mit dem Endglied

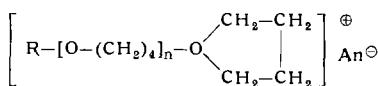


nicht in der oben geschilderten Weise unter Abspaltung von Tetrahydrofuran in niedermolekulare Oxonium-Ionen übergehen. Die Polymerisation schreitet dann nicht mehr weiter voran, wenn die 1.2-Oxydo-Verbindung vollständig verbraucht ist und das Polymerisationskation mit dem noch vorhandenen Tetrahydrofuran im Gleichgewicht steht, wobei das Tetrahydroruran bis zu 90% verbraucht werden kann.

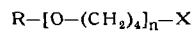
Das Trimethylenoxyd steht hinsichtlich der Leichtigkeit seiner Polymerisation zwischen dem Äthylenoxyd und dem Tetrahydrofuran. Es kann sowohl für sich allein²⁸⁾, wie auch mit dem Tetrahydrofuran zusammen polymerisiert werden. Dagegen ist Pentamethylenoxyd (Tetrahydropyran) mit keinem der beim Tetrahydrofuran wirkenden Katalysatoren polymerisierbar, da sein Ring spannungsfrei ist.

Isolierung, Konstitution und Eigenschaften der Polymerisate

Nach Beendigung der Polymerisation enthalten die Reaktionsmischungen außer unverändertem Tetrahydrofuran die Polyätheroxoniumsalze



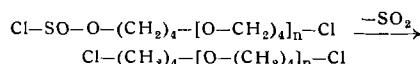
neben mehr oder weniger nicht dissoziierten Verbindungen



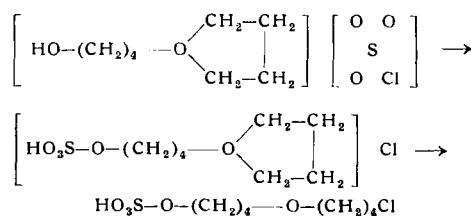
in denen R die bei Beginn der Polymerisation als Kation (H^{\oplus} ; R^{\oplus} , Ac^{\oplus}) eingebrachte, X die beim Kettenabbruch oder absichtlichem Kettenabbau entstandene Gruppe darstellt.

Eine Besonderheit tritt ein bei der Polymerisation des Tetrahydrofurans mit Thionylchlorid-Eisen(III)-chlorid und bei der Polymerisation mit Chlorsulfonsäure.

Die im ersten Fall primär entstehenden Chlorsulfinsäureester zerfallen unter dem katalytischen Einfluß des Eisen(III)-chlorids sofort in Schwefeldioxyd und Dichloride²⁹⁾



Bei der Polymerisation des Tetrahydrofurans mit Chlorsulfinsäure entstehen primär Polyäther-Oxoniumsalze mit einer endständigen OH-Gruppe und dem Chlorsulfonsäure-Anion. Beim Stehenlassen reagieren die beiden miteinander unter Heraustreten des SO_3^- . Nach dem Zerfall des komplexen Anions bricht die Kette ab und man erhält wasser- bzw. alkalilösliche Schwefelsäureester der Polymerisate³⁰⁾:



²⁷⁾ Vgl. P. D. Bartlett u. E. S. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 72, 405 [1950] u. A. Streitwieser, Chemical Rev. 56, 685 [1956].

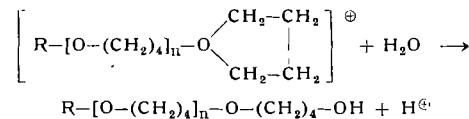
²⁸⁾ J. B. Rose, J. chem. Soc. [London] 1956, 542, 546.

²⁹⁾ J. L. Goldfarb u. L. M. Smorgonki, Chem. Zbl. 1938 I, 1107.

³⁰⁾ H. Goebel, Dissert., Marburg 1950.

Der Eintritt der Polymerisation beweist, daß dieselbe schneller verläuft, als die Umsetzung der OH-Gruppe mit dem Chlorsulfonsäure-Anion.

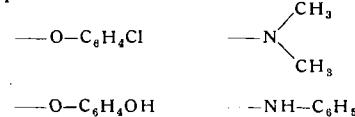
Im Verlaufe der Aufarbeitung der Polymerisationsansätze können die Polyätheroxonium-Ionen ihre für die Trialkyloxonium-Ionen charakteristische alkylierende Wirkung entfalten und z. B. bei der wäßrigen Aufarbeitung je nach den angewandten Katalysatoren mit dem Wasser, den Halogenwasserstoffen (aus der Hydrolyse der Halogenosäure-Ionen) oder den organischen Säuren (aus der Zersetzung der Acylhaloide oder Säureanhride) reagieren, z. B.:



So erhält man Polymerisate mit den Endgruppen -OH, -Hal, -OAc, die unter Umständen andere sind als beim einfachen Kettenabbruch.

Infolge derartiger Umsetzungen bei der Aufarbeitung sind die Polymerisate in bezug auf die Endgruppen im allgemeinen uneinheitlich. Es ist daher erforderlich, zur Bestimmung des Durchschnittsmolekulargewichts der Polymerisate alle in Frage kommenden Endgruppen zu bestimmen und zu berücksichtigen.

Die alkylierenden Eigenschaften der Polyätheroxonium-Ionen kann man zur systematischen Einführung bestimmter Endgruppen verwenden. Versetzt man z. B. das Reaktionsgemisch nach beendeter Polymerisation in wasserfreiem Medium mit leicht alkylierbaren Aminen oder Phenolen, so werden diese als Endgruppen in das Polymerisat eingebaut. So erhält man z. B. Polymerisate mit den Endgruppen



Es ist selbstverständlich, daß man die Endgruppen der fertigen Polymerisate durch doppelte Umsetzungen in bekannter Weise verändern kann. Durch alkalische Verseifung oder durch Umesterung lassen sich O-Acyl-Gruppen leicht durch OH-Gruppen ersetzen. Das Gleiche gilt für die Hydrolyse der $\text{O-SO}_3\text{H}$ -Gruppe. Durch doppelte Umsetzung der Chlor-Atome lassen sich Äther, Ester, Amino- und Schwefel-Verbindungen gewinnen. Durch Veresterung der OH-Gruppen mit Mono- und Dicarbonsäuren können neue Produkte mit veränderten Eigenschaften dargestellt werden.

Die Endgruppen der Tetrahydrofuran-Polymerisate sind nur ausnahmsweise, und zwar vornehmlich bei niedermolekularen Polymerisaten von größerem Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Produkte. Dagegen kann die chemische Natur der Endgruppen von großer Bedeutung für eine praktische Anwendung der Polymerisate sein. Bei der Kombination von Polymerisaten, die endständige Hydroxyl-Gruppen enthalten, mit Isocyanaten zu Kunststoffen ist die Hydroxyl-Gruppe wesentlich. Bei einer Verwendung von flüssigen Mischpolymerisaten als Schmierstoffe ist die Abwesenheit von hydrolysierbarem Halogen als Endgruppe wichtig.

Die physikalischen Eigenschaften der Polymerisate sind hauptsächlich von der Länge und dem Aufbau der Polymerisatkette abhängig. Die niedrigsten Glieder der reinen Tetrahydrofuran-Polymerisate sind flüssig und die höheren kristallisiert. Der Aggregatzustand der Produkte geht von

flüssig über salbenartig, fest und brüchig bis zu fest und außerordentlich zäh. Die höchsten Molekular-Gewichte, die erreicht werden konnten, entsprechen einem K-Wert von etwa 100³¹). Die Polymerisate lassen sich in geschmolzenem Zustand durch Düsen pressen. Man kann auf diese Weise Fäden erzeugen, die durch Recken orientiert werden können. Der Übergang von dem orientierten in den nicht orientierten Zustand bzw. der Schmelzpunkt liegt bei allen Polymerisaten unter 60 °C. Die Mischpolymerisate von Tetrahydrofuran mit 1.2-Oxydo-Verbindungen, z. B. Äthylenoxyd und/oder Propylenoxyd, lassen sich bis zu sehr hohen Molekulargewichten herstellen. Sie sind Flüssigkeiten.

³¹⁾ Der K-Wert ist ein konzentrationsunabhängiges Viscositätsmaß auf Grund der Beziehung

$$\log \eta_r = \left(\frac{75}{1 + 1.5 c} K^2 + K \right) c$$

Es bedeuten η_r die gemessene relative Viscosität, gemessen bei 25 °C, c die Konzentration in g/100 cm³. H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, 60 [1932]; H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Z. 49, 135 [1929]. A. Peterlin in H. A. Stuart: Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 2, S. 319, Springer-Verlag, Berlin 1953.

ten mit bemerkenswert flachem Verlauf der Temperatur-Viscositätskurve. Vertreter dieser Gruppe sind wertvolle Schmiermittel. Mischpolymerisate mit bifunktionellen 1.2-Oxydo-Verbindungen wie Butadien-dioxid oder Resorcin-bis-2.3-oxydo-n-propyläther sind vernetzt und nur noch quellbare, unschmelzbare Produkte mit elastischen Eigenschaften.

Die Polymerisate sind infolge der zahlreichen Sauerstoff-Atome hydrophil. So nehmen alle flüssigen Polymerisate und Mischpolymerisate etwas Wasser auf und sind mehr oder weniger löslich in Wasser.

Bei höherer Temperatur werden die Tetrahydrofuran-Polymerisate zum Monomeren abgebaut, wenn Verbindungen zugegen sind, die diesen Vorgang katalytisch beschleunigen. Das sind besonders Metallhaloide, anorganische Säuren, saure Silicate wie Bleicherden und Polysäuren. In Abwesenheit von katalytisch wirksamen Verbindungen sind die Tetrahydrofuran-Polymerisate bis etwa 300 °C beständig.

Eingegangen am 22. Juli 1960 [A 58]

Das Aufbauprinzip der Urethan-Elastomeren „Vulkollan“*)

Von Prof. Dr. OTTO BAYER und Dr. ERWIN MÜLLER

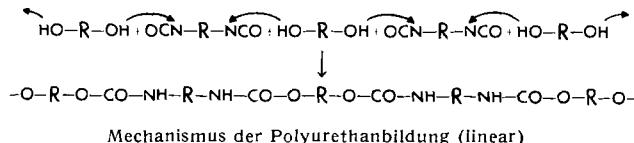
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. U. Haberland zu seinem 60. Geburtstag freundschaftlichst gewidmet

Es wird zusammenfassend über den Aufbau von Elastomeren aus Diisocyanaten und langketigen unpolaren Glykolen berichtet, die zu technisch wertvollen Produkten, den sogenannten Vulkollanen, geführt haben. Aus dieser Gruppe wurde ein neuartiger Werkstoff, das sogenannte Hartvulkollan, entwickelt, ein hartes Material hoher Festigkeit, das sich Stößen und schnellen Schwingungen gegenüber hochelastisch verhält.

Einleitung

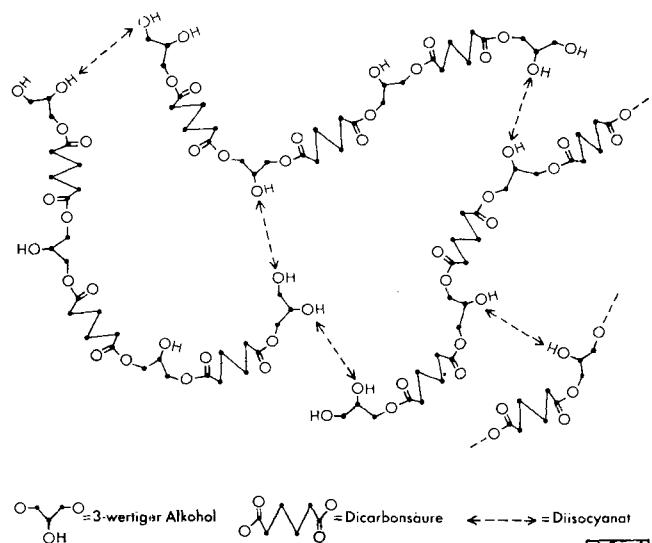
Etwa bis zur Mitte der 30-iger Jahre glaubte man, technisch brauchbare und hochwertige Elastomere nur durch Polymerisation von Dienen und anschließende Vernetzung der Polymerisate in Anlehnung an das Vorbild des Naturkautschuks herstellen zu können. Nach der Auffindung des Diisocyanat-Polyadditions-Prinzips^{1,2}), das ja bekanntlich gestattet, durch Anlagerung von Di- und Polyisocyanaten an Di- bzw. Polyhydroxy- bzw. -amino-Verbindungen lineare und vernetzte Makromoleküle architektonisch aufzubauen, stellte es sich bald heraus, daß geringfügig verzweigte OH-gruppenhaltige aliphatische Polyester



sich mit Diisocyanaten zu elastischen Polyaddukten vereinigen. Diese besitzen jedoch ungenügende Gebrauchs-werte³).

Anknüpfend an diese ersten Beobachtungen wurden nun im Laufe der Jahre nach dem Diisocyanatpolyadditions-

Prinzip hochwertige Elastomere, die sog. „Vulkollane“, entwickelt, die in vielen wichtigen Eigenschaften die Kautschukvulkanisate erheblich übertreffen. Da diese Arbeiten



jetzt einen gewissen Abschluß erreicht haben, soll zusammenfassend über die bisher erzielten Ergebnisse und wissenschaftlichen Erkenntnisse berichtet werden.

*) Eingetragenes Warenzeichen der Farbenfabriken Bayer AG.

¹⁾ O. Bayer, Angew. Chem. 59, 257 [1947].

²⁾ A. Höchtl, „Kunststoffe aus Polyurethanen“, Kunststoffe 40, 221 [1950].

³⁾ Angew. Chem. 63, 57 [1950].